



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**CARVÕES ATIVADOS DERIVADOS DE CAROÇOS DE  
MANGA (*Mangífera Indica L*) PARA A CAPTURA DE CO<sub>2</sub> E  
COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs)**

**ROBSON CARLOS DE ANDRADE**

**Salvador – Bahia  
2018**

**ROBSON CARLOS DE ANDRADE**

**CARVÕES ATIVADOS DERIVADOS DE CAROÇOS DE  
MANGA (*Mangífera Indica L*) PARA A CAPTURA DE CO<sub>2</sub> E  
COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs)**

Tese submetida ao programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade

**Salvador – Bahia  
2018**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

ANDRADE, ROBSON CARLOS DE  
CARVÕES ATIVADOS DERIVADOS DE CAROÇOS DE MANGA  
(Mangífera Indica L) PARA A CAPTURA DE CO<sub>2</sub> E COMPOSTOS  
ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVs) / ROBSON CARLOS DE ANDRADE.  
-- SALVADOR, 2018.  
109 f. : il

Orientadora: Dra. Heloysa Martins Carvalho  
Andrade.

Tese (Doutorado - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
QUÍMICA) -- Universidade Federal da Bahia, INSTITUTO  
DE QUÍMICA, 2018.

1. Endocarpo do caroço de manga. 2. carvão ativado.  
3. hidrochar. 4. adsorção. 5. captura de CO<sub>2</sub> e  
compostos orgânicos voláteis (COVs). I. Andrade, Dra.  
Heloysa Martins Carvalho. II. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO  
ROBSON CARLOS DE ANDRADE

“Carvões ativados derivados de caroços de manga (*mangifera Indica L*) para a captura de CO<sub>2</sub> e de compostos orgânicos voláteis (COVs)”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Heloysa Martins Carvalho Andrade 

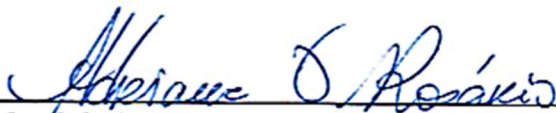
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas 

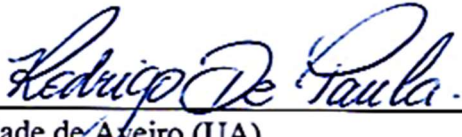
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Adriane Viana do Rosário 

Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Rodrigo de Paula 

Doutorado em Química, Universidade de Aveiro (UA)

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Prof. Dr. Suzana Modesto Oliveira Brito 

Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Universidade Estadual de Feira de Santana

Salvador, 27 de julho de 2018.

*Aos meus pais, Antonio Carlos e Nora Nei, que no longo processo de formação do caráter me fizeram o homem que hoje sou e durante todos os desafios da vida jamais me abandonaram. Assim como a companheira que Deus me deu, Silvia Mara, que trouxe alegria e beleza a minha existência.*

**Dedicatória**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente quero agradecer a Deus, por ter me concedido a vida e a oportunidade de desfrutá-la.

À minha orientadora, Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade, pela dedicação, confiança e por ter acreditado que eu poderia desenvolver um trabalho desta envergadura; pessoa que, movida pelo amor à pesquisa e à transmissão do conhecimento, dedicou parte do seu tempo a ensinar-me, meu muito obrigado, nada e nem palavras são suficientes para agradecer.

Ao professor Dr. Artur José Santos Mascarenhas, que se prontificou a resolver os diversos problemas que surgiram durante a elaboração dessa pesquisa, assim como pelo apoio: ouvindo, incentivando, motivando, enfim, é uma pessoa que tenho a satisfação de ter conhecido.

Aos meus amados amigos Labcatianos, que foram primordiais no apoio, bem como nas horas agradáveis de alegria e amizade que me proporcionaram; em especial ao ex-doutorando e hoje professor da UFBA Dr. Raildo Alves Fiuza Junior que esteve sempre presente nas horas de maior dificuldade, proporcionou longas conversas referente ao tema proposto, ou seja, obrigado pela alegria, por ser ouvido e pelo incentivo proporcionado.

A todos vocês e outros mais que de forma tão valiosa foram primordiais na elaboração desse trabalho, meu muito obrigado.

Não vim até aqui  
Pra desistir agora  
Entendo você  
Se você quiser ir embora  
Não vai ser a primeira vez  
Nas últimas 24 horas  
Mas eu não vim até aqui  
Pra desistir agora  
Minhas raízes estão no ar  
Minha casa é qualquer lugar  
Se depender de mim  
Eu vou até o fim  
Voando sem instrumentos  
Ao sabor do vento  
Se depender de mim  
Eu vou até o fim

**(Humberto Gessinger)**

## RESUMO

Carvões ativados foram preparados a partir do endocarpo de caroços de manga (ECM) de manga (*Mangífera Indica L.*) e utilizados como adsorventes na captura de CO<sub>2</sub>. A pirólise da biomassa foi previamente realizada e a ativação química do material carbonizado foi realizada com o uso de KOH. Os carvões ativados apresentaram altas áreas de superfície (883-2994 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e diferentes distribuições de tamanho de poros. Os estudos de captura de CO<sub>2</sub> foram realizados por TG e capacidades de adsorção de até 9,53% foram alcançadas, a 40 °C. Maiores capacidades de adsorção foram relacionadas à superfície altamente básica de microporos derivados das interações químicas entre o carvão obtido pela pirólise da biomassa e o agente ativante. Uma segunda rota de preparação também foi utilizada, de modo que o material de partida foi tratado hidrotermicamente a 180 e 250 °C por 5 h e os hidrochars obtidos foram ativados com soluções de KOH. As amostras de carbono foram caracterizadas por MEV, EDX, TG/DTA, espectroscopia Raman e adsorção física para análise textural. A capacidade de adsorção e os ciclos de adsorção foram investigados por TG. Os hidrochars apresentaram morfologia esférica. Os resultados indicam que a capacidade de adsorção dos carvões ativados está diretamente relacionada às áreas de microporo de Dubinin-Astakhov e aos volumes de microporos determinados por NLDFT. A adsorção de vapor de acetona mostrou uma cinética de pseudo-primeira ordem e o transporte externo e intra-partícula contribuiu para o processo global. A remoção de vapor de acetona altamente eficiente e estável foi observada sobre os carvões ativados após 5 ciclos.

**Palavras-chave:** Endocarpo do caroço de manga, carvão ativado, hidrochar, adsorção, captura de CO<sub>2</sub>, compostos orgânicos voláteis (COVs).



## ABSTRACT

Activated carbons were prepared from Mango (*Mangifera Indica* L.) fruit seed shells and used as CO<sub>2</sub> capture adsorbents. The pyrolysis of the biomass was previously undertaken and the chemical activation of the carbonized material was performed by using KOH. The activated carbons showed high surface areas (883-2994 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and different pore size distributions. The CO<sub>2</sub> capture studies were undertaken by TG and adsorption capacities as high as 9.53 % were achieved, at 40 °C. Higher adsorption capacities were related to highly basic surface of micropores derived from the chemical interactions between the char obtained by pyrolysis of the biomass and the activating agent. A second preparation route was also used, so that the starting material was hydrothermally treated at 180 or 250 °C for 5h and the obtained hydrochars were activated with KOH solutions. The carbon samples were characterized by SEM, EDX, TG/DTA, Raman spectroscopy and physical adsorption for textural analysis. The adsorption capacity and adsorption cycles were investigated by TG. The hydrochars presented spherical morphology. The results indicate that the adsorption capacity of the activated carbons is directly related to their Dubinin-Astakhov micropore surface areas and the microporous volumes determined by NLDFT. The adsorption of acetone vapor showed a pseudo-first order kinetics and both external and intra-particle transport contributed for the overall process. Highly efficient and stable acetone vapor removal was observed over the activated carbons after 5 cycles.

**Keywords:** Mango fruit seed shell, activated carbon, hydrochar, adsorption, CO<sub>2</sub> capture, volatile organic compound (VOCs).

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Principais componentes da biomassa lignocelulósica.....	24
<b>Figura 2.</b>	Representação esquemática das hemiceluloses.....	25
<b>Figura 3.</b>	Principais constituintes da madeira.....	26
<b>Figura 4.</b>	Monômeros da lignina.....	27
<b>Figura 5.</b>	Exportações de manga no Brasil no período de (2011-2016).....	29
<b>Figura 6.</b>	Grupos funcionais ácidos e básicos oxigenados na superfície do carvão ativado: (a) carboxila, (b) lactona, (c) hidroxila, (d) carbonila, (e) quinona, (f) éter, (g) pirona, (h) anidrido carboxílico, (i) cromeno, (j) lactol e (k) densidade de elétrons $\pi$ .....	34
<b>Figura 7.</b>	Captura de CO <sub>2</sub> em processo de pós-combustão.....	38
<b>Figura 8.</b>	Sequência da preparação do ECM: a) Fruta, b) Partes que compõem a fruta, c) Partes que compõem o caroço, d) ECM sem as amêndoas, e) Moinho de facas (tritador) e f) ECM peneirado.....	43
<b>Figura 9.</b>	Preparação de carvão ativado: a) Pirólise do ECM, b) Impregnação com razão mássica KOH/BP e um com solução saturada e ativados.....	44
<b>Figura 10.</b>	Curvas TG-DTG: a) ECM, b) BP, c) CA-K1, d) CA-K2, e) CA-K3 e f) CA-KS. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min <sup>-1</sup> , vazão volumétrica N <sub>2</sub> = 100 mL min <sup>-1</sup> .....	49
<b>Figura 11.</b>	Curvas TG: a) CA-K1, b) CA-K2, c) CA-K3 e d) CA-KS. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min <sup>-1</sup> , vazão volumétrica (50% N <sub>2</sub> + 50% ar sintético) = 100 mL min <sup>-1</sup> .....	50
<b>Figura 12.</b>	a) Espectros de infravermelho: C-600, CA-K1, CA-K2, CA-K3 e CA-KS, b)TPD CO <sub>2</sub> : CA-K1, CA-K2, CA-K3 e CA-KS.....	51
<b>Figura 13.</b>	a) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio sobre os carvões ativados a -196 °C, b) Distribuição de tamanho de poros por NLDFT e volume de poros acumulado.....	52

<b>Figura 14.</b>	Morfologia dos carvões ativado: a) C-600, b) CA-K1, c) CA-K2 d) CA-K3 e e) CA-KS.....	55
<b>Figura 15.</b>	Adsorção de CO <sub>2</sub> sobre os carvões ativados a 40 °C. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 3 °C min <sup>-1</sup> , vazão de gás de arraste (50% CO <sub>2</sub> + 50% N <sub>2</sub> ) = 100 mL min <sup>-1</sup> .....	56
<b>Figura 16.</b>	a) Equilíbrio de adsorção de CO <sub>2</sub> entre 25-150 °C, vazão de gás de arraste (50% CO <sub>2</sub> + 50% N <sub>2</sub> ) e b) Capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> em função da concentração e temperatura.....	57
<b>Figura 17.</b>	Tempo de saturação a 25 °C, para diferentes concentrações de CO <sub>2</sub> CA-K1 e as taxas de adsorção aparentes correspondentes.....	58
<b>Figura 18.</b>	Ciclos de adsorção-dessorção de CO <sub>2</sub> amostra CA-K1 adsorção: a) 50 °C e b) 75 °C, durante 5 minutos seguido por dessorção a 150 °C durante 5 minutos. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 3 °C min <sup>-1</sup> , vazão de gás de arraste (10% CO <sub>2</sub> + 90% N <sub>2</sub> ) = 100 mL min <sup>-1</sup> .....	59
<b>Figura 19.</b>	Tratamento hidrotérmico do ECM antes da ativação.....	64
<b>Figura 20.</b>	Impregnação com KOH após tratamento hidrotérmico, seguido de ativação.....	65
<b>Figura 21.</b>	Análise TG-DTG e deconvolução da curva DTG: a) (ECM), b) HT180 and c) HT250. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min <sup>-1</sup> , vazão volumétrica N <sub>2</sub> = 100 mL min <sup>-1</sup> .....	70
<b>Figura 22.</b>	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a -196 °C, a) CA180 e c) CA250. Distribuição de tamanho de poros b) CA180 e d) CA250.....	72
<b>Figura 23.</b>	Espectros Raman de primeira ordem dos carvões ativados: a) CA180 e b) CA250.....	74
<b>Figura 24.</b>	Micrografias MEV dos materiais: a) ECM, b) HT180 e c) HT250.....	75
<b>Figura 25.</b>	Micrografias MEV dos materiais: a) CA180-K0, b) CA180-K1, c) CA180-K3, d) CA250-K0, e) CA250-K1 e f) CA250-K3.....	76
<b>Figura 26.</b>	Histogramas das esferas de carbono a partir das micrografias de MEV: a) CA180-K0, b) CA250-K0, c) CA250-K1 e d) CA250-K3.....	77

<b>Figura 27.</b>	Adsorção de vapor de acetona nos carvões ativados. Condições: T = 30 °C, F = 15,0 mmol L <sup>-1</sup> de acetona (v) em N <sub>2</sub> .....	78
<b>Figura 28.</b>	Correlação da capacidade de adsorção a 30 °C e 15,0 mmol L <sup>-1</sup> de acetona na fase de vapor com às propriedades texturais dos carbovões ativados: a) superfície de microporos DA e b) volume total de microporos por NLDFT.....	79
<b>Figura 29.</b>	Adsorção de vapor de acetona: a) CA180-K3 e b) CA250-K3. Condições:T = 30, 40 e 50 °C, F = 15,0 mmol L <sup>-1</sup> de acetona (v) em N <sub>2</sub> . c) CA180-K3 e d) CA250-K3 em T = 30 °C, F = 10,8, 15,0 e 21,6 mmol L <sup>-1</sup> de acetona (v) em N <sub>2</sub> . Regiões usadas para obter a constante cinética aparente da taxa de adsorção usando o ajuste linear (I, II, III e IV).....	80
<b>Figura 30.</b>	Adsorção de vapor de acetona no carvão selecionado (K3). Adsorção em diferentes concentrações de vapor de acetona saturadas, 10,8, 15,0 e 21,6 mmol L <sup>-1</sup> , utilizando isoterma com temperatura de 30 °C: a) CA180-K3 e b) CA250-K3.....	81
<b>Figura 31.</b>	Capacidade de adsorção de vapor de acetona por ciclo de adsorção/dessorção. Condições: F = 10,8 mmol L <sup>-1</sup> de acetona (v) em N <sub>2</sub> , adsorção a 30 °C e dessorção a 150 °C. a) CA180-K3 e b) CA250-K3.....	82
<b>Figura 32.</b>	Ciclos de adsorção de acetona na fase de vapor (15,0 mmol L <sup>-1</sup> ). a) CA180-K3 e b) CA250-K3. Condições: adsorção a 30 °C e dessorção a 150 °C.....	83
<b>Figura 33.</b>	Ajuste não linear das curvas de adsorção variando a temperatura de adsorção: a) CA180-K3 e b) CA250-K3.....	84
<b>Figura 34.</b>	Modelo cinético de difusão intrapartícula: (a, b), estudos variando a temperatura dos estudos de adsorção de vapor de acetona, (c, d) variando a concentração de acetona.....	85

## LISTA DE TABELA

<b>Tabela 1.</b>	Diferenças entre hemicelulose e celulose.....	26
<b>Tabela 2</b>	Exemplos de carvões ativados com seus respectivos materiais precursores, métodos de ativação e área superficial obtida.....	33
<b>Tabela 3</b>	Propriedades texturais; análise aproximada e química.....	54
<b>Tabela 4</b>	Capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> nos carvões ativados a 40 °C.....	57
<b>Tabela 5.</b>	Resultados das análises imediatas pelos métodos ASTM.....	69
<b>Tabela 6.</b>	Propriedade textural e análise elementares dos materiais.....	73
<b>Tabela 7.</b>	Intensidades das bandas D e G obtidas a partir dos espectros Raman de primeira ordem mostrados na Figura 23.....	75
<b>Tabela 8.</b>	Capacidade de adsorção de vapor de acetona em diversos carvões ativados apresentados na literatura em condições semelhantes.....	79
<b>Tabela 9.</b>	Constante aparente da taxa de adsorção de acetona na fase vapor variando a isoterma de adsorção ou a concentração de saturação da acetona.....	81
<b>Tabela 10.</b>	Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste não linear das curvas de adsorção variando a temperatura.....	84
<b>Tabela 11.</b>	Parâmetros do modelo de difusão intra-partícula.....	87

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1.</b>	Cálculo de porcentagem de captura de CO <sub>2</sub> .....	47
<b>Equação 2.</b>	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	67
<b>Equação 3.</b>	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	68
<b>Equação 4.</b>	Modelo de difusão intra-partícula.....	68

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

COVs	Compostos orgânicos voláteis
CAs	Carvões ativados
ECM	Endocarpo de caroços de manga
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
HTC	Carbonização Hidrotérmica
GEE	Gases de efeito estufa
CCS	Captura e sequestro de CO <sub>2</sub>
US EPA	United States Environmental Protection Agency
BP	Endocarpo pirolisado a 400 °C (biomassa pirolisada)
TG	Análise termogravimétrica
EDX	Espectrometria de Raios X por Dispersão de Energia
DA	Equação de Dubinin-Astakhov
n	Expoente da equação Dubinin-Astakhov
PSD	Distribuição dos tamanhos dos poros
NLDFT	Teoria da densidade funcional não-local
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho
TPD	Dessorção Termoprogramada de CO <sub>2</sub>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
S <sub>BET</sub>	Área superficial calculada pela equação de BET
S <sub>mic</sub>	Área superficial de microporos calculada por pelo método DA
V <sub>t</sub>	Volume total poros estimado pela quantidade adsorvida na pressão P/P <sub>0</sub> = 0,99.
k	Constante de velocidade aparente
ASTM	American Society for Testing and Materials
k <sub>1</sub>	Constante de velocidade da pseudo-primeira ordem
K <sub>2</sub>	Constante de velocidade da pseudo-segunda ordem
k <sub>i</sub>	Constante de taxa de difusão intrapartícula

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2 ORGANIZAÇÃO DA TESE</b> .....	<b>21</b>
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	22
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
<b>CAPÍTULO I – REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>23</b>
<b>1 BIOMASSA</b> .....	<b>23</b>
1.1 HEMICELULOSE .....	25
1.2 CELULOSE .....	26
1.3 LIGNINA.....	27
<b>2 MANGA – CLASSIFICAÇÃO, CULTURA E IMPORTÂNCIA</b> .....	<b>28</b>
2.1 FRUTICULTURA.....	29
<b>3 GERAÇÃO DE RESÍDUOS NA AGROINDÚSTRIA E SEUS IMPACTOS</b> .....	<b>30</b>
<b>4 A IMPORTÂNCIA DOS CARVÕES ATIVADOS NOS IMPACTOS AMBIENTAIS</b>	<b>31</b>
<b>5 CARVÃO ATIVADO</b> .....	<b>32</b>
5.1 PIRÓLISE-ATIVAÇÃO .....	32
5.2 GRUPOS DE SUPERFÍCIE EM CARVÕES ATIVADOS .....	34
<b>6 CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA</b> .....	<b>35</b>
<b>7 POLUENTES GASOSOS</b> .....	<b>37</b>
7.1 DIÓXIDO DE CARBONO CO <sub>2</sub> .....	37
7.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVS).....	39
<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>42</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>42</b>
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>43</b>
2.1 MATERIAIS.....	43
2.2 CARACTERIZAÇÃO .....	45
2.2.1 Análise termogravimétrica do “ECM e dos carvões ativados” .....	45



2.2.2 Espectrômetria de Raios X por Dispersão de Energia (EDX).....	45
2.2.3 Caracterização Textural .....	45
2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	46
2.2.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) .....	46
2.2.6 Dessorção Termoprogramada de CO <sub>2</sub> (TPD).....	46
2.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE CO <sub>2</sub> .....	46
2.4 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO E DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO DE CO <sub>2</sub> .....	47
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO ECM E DOS CARVÕES ATIVADOS	48
3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO-FTIR E DESSORÇÃO TERMOPROGRAMADA-TPD-CO <sub>2</sub> .....	50
3.3 ANÁLISE TEXTURAL .....	51
3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	55
<b>4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> POR TG .....</b>	<b>56</b>
4.1 ADSORÇÃO DE CO <sub>2</sub> .....	56
4.2 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE CO <sub>2</sub> .....	57
4.3 CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO VARIANDO A TEMPERATURA .....	59
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>61</b>
<b>CAPÍTULO III .....</b>	<b>62</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>62</b>
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>63</b>
2.1 MATERIAS .....	63
2.2 CARACTERIZAÇÃO .....	65
2.2.1 Caracterização dos-materiais de partida .....	65
2.2.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) .....	65
2.2.3 Espectrômetria de raios X por dispersão de energia (EDX) .....	65
2.2.4 Caracterização textural .....	66
2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	66
<b>3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>67</b>
3.1. REGENERAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS.....	67

3.2 ESTUDOS CINÉTICOS .....	68
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>69</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA .....	69
4.2 ANÁLISE TEXTURAL DOS CARVÕES ATIVADOS .....	71
4.3 ADSORÇÃO DE VAPOR DE ACETONA.....	78
4 CICLO DE REGERERAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS .....	82
4.1 ESTUDOS CINÉTICOS .....	83
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>88</b>
<b>CAPÍTULO IV.....</b>	<b>89</b>
<b>1 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>89</b>
<b>2 PESPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>90</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>91</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a poluição do ar e seus impactos sobre o meio ambiente são um dos maiores desafios científicos e tecnológicos dos tempos atuais e, portanto, a mitigação e o controle da emissão desses gases tornaram-se uma questão de interesse público e ambiental. Dentre os vários poluentes atmosféricos, destacam-se o dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  responsável pelo aquecimento global e mudanças climáticas e os compostos orgânicos voláteis (COVs) causadores de doenças respiratórias devido aos seus efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos [1-3]. Diante desta situação, há um grande interesse no desenvolvimento de métodos que controlem suas emissões para a atmosfera. Diferentes tecnologias de captura foram desenvolvidas, mas a tecnologia baseada na adsorção em carvão ativado é frequentemente preferida, pois estes materiais são insensíveis à umidade e apresentam alta capacidade de adsorção à pressão ambiente e facilidade de regeneração [4-6]. A produção de carvões ativados geralmente envolve duas etapas principais: carbonização/pirólise da biomassa e ativação (química ou física), para aumentar a porosidade e adicionar grupos funcionais, a fim de aumentar a capacidade de adsorção do material [7]. Diversos precursores como resíduos agrícolas, cascas de coco, casca de amendoim e caroços de frutas são materiais de partida úteis para produzir carvões ativados (CAs) [8].

O Brasil é um importante produtor de frutas e o processamento de grande parcela dessas frutas gera elevada quantidade de resíduos sólidos, muitas vezes, descartados de forma inadequada, por ter baixo valor econômico. Estima-se que no processamento da fruta aproximadamente 40% da matéria prima é resíduo, o qual é constituído de 12-15% de casca e 15-20% de caroço [9,10].

Diante dessa perspectiva, adsorventes de baixo custo como carvão ativado se apresentam como uma alternativa para o reaproveitamento desses resíduos agroindustriais. A aplicação desses resíduos podem diminuir os impactos ambientais em consequência do seu descarte, promovendo um impacto tecnológico positivo com sua aplicação como adsorvente na captura de  $\text{CO}_2$ , COVs e, por fim, promovendo também um impacto econômico em virtude da agregação de valor ao resíduo.

Nesta pesquisa, o endocarpo de caroços de manga, nomeado de ECM foi utilizada como precursor na produção de carvões ativados a partir de duas rotas distintas e avaliados na captura de CO<sub>2</sub> e COVs. Também foi avaliada a organização da estrutura carbonácea, textura, caráter ácido e base, o efeito da concentração e da temperatura na adsorção, ciclos de regeneração e parâmetros cinéticos na adsorção.

## 2 ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta tese foi estruturada em capítulos de forma a apresentar os resultados desta pesquisa com base em artigos produzidos durante o doutorado.

### 2.1 CAPÍTULO I

A revisão bibliográfica referente ao contexto em que se desenvolveu a pesquisa é apresentada neste capítulo.

### 2.2 CAPÍTULO II

Neste capítulo, são descritos a preparação, a caracterização e a avaliação de carvões ativados, derivados de *chars* produzidos por pirólise da biomassa, na captura de CO<sub>2</sub>.

Os resultados apresentados, nesse capítulo, foram publicados no *Journal of Thermal Analyses and Calorimetry*, 131 (2018) 579-586:

### 2.3 CAPÍTULO III

Neste capítulo, são descritos a preparação, a caracterização e a avaliação de carvões ativados, derivados de *hidrochars* produzidos por tratamento hidrotérmico da biomassa, na captura de acetona, considerada como uma molécula representativa dos COVs.

Um artigo contendo os resultados apresentados nesse capítulo serão publicados em artigo que está presentemente em revisão.

### 2.4 CAPÍTULO IV

Neste capítulo, dois artigos encontram-se em fase de redação: (I) carvões ativados foram preparados por 3 rotas distintas e aplicados na adsorção de 5 COVs. (II) Carvões ativados foram produzidos pelo método hidrotérmico com ZnCl<sub>2</sub> e aplicados no armazenamento de energia (capacitores).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Preparar carvões ativados com KOH, por diferentes rotas a partir de resíduos gerados por indústrias de processamento de sucos, aplicados na adsorção de CO<sub>2</sub> e compostos orgânicos voláteis (COVs).

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Utilizar resíduos endocarpo de caroços de manga (ECM) como precursor;
- b. Preparar adsorventes utilizando duas rotas distintas: pirólise e carbonização hidrotérmica;
- c. Investigar o efeito da razão KOH/BP, HT150 °C e HT250 °C nas propriedades texturais dos materiais e relacionar esses resultados com os dados de adsorção de CO<sub>2</sub>/COVs;
- d. Avaliar a estabilidade destes materiais durante os ciclos de adsorção/dessorção;
- e. Estudar o equilíbrio e a cinética variando a concentração e temperatura na adsorção de CO<sub>2</sub> e COV (acetona).

# CAPÍTULO I – REVISÃO DA LITERATURA

## 1 BIOMASSA

Existem várias definições para biomassa, entre elas: totalidade de matéria orgânica viva em nosso sistema ecológico; material das plantas produzido constantemente pela fotossíntese e massa das células de plantas, animais e microorganismos usados como matérias-primas em diferentes processos [11].

Recentemente foi sugerida uma definição de biomassa no contexto de utilização industrial. O termo “biomassa industrial” significa qualquer matéria orgânica que está disponível em base renovável, incluindo plantas, resíduos agrícolas, resíduos de indústrias de polpa de frutas e de sucos, plantas aquáticas, madeira e resíduos de madeira, dejetos de animais, resíduos urbanos e outros resíduos usados para produção industrial de energia, combustíveis, químicos e materiais [11]. No passado, a biomassa era a fonte de energia mais utilizada, até o início da revolução industrial, quando o petróleo passou a ser a principal fonte de energia [14]. Ela é constituída basicamente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, sendo que o enxofre pode estar presente em pequenas proporções [15].

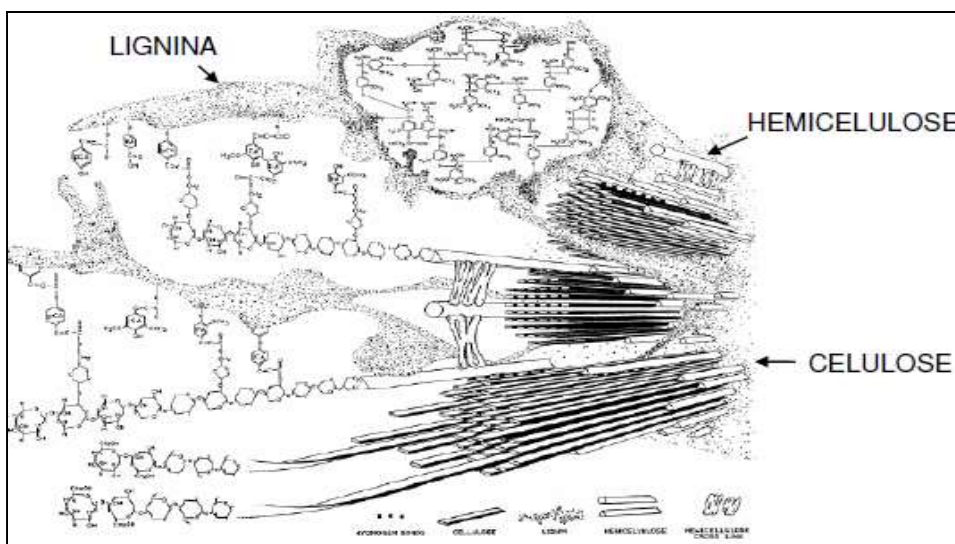
Plantas convertem o dióxido de carbono e água em carboidratos e oxigênio usando a energia solar, através da fotossíntese. Os açúcares são armazenados na forma de polímeros como celulose e hemicelulose [12].

A biomassa lignocelulósica é considerada um composto de fibra celulósica, construída por substâncias macromoleculares que se mantêm unidas por uma matriz constituída de polissacarídeos hemicelulose, celulose e lignina (Figura 1), seus componentes majoritários, e por substâncias de baixo peso molar, como os extrativos orgânicos e os minerais inorgânicos [13].

Algumas biomassas também contêm quantidades consideráveis de compostos inorgânicos, sendo os principais elementos encontrados: Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg [16]. A concentração na cinza desses compostos inorgânicos pode variar desde menos de 1% em madeiras maciças até 15% em biomassa herbácea e resíduos agroindustriais [15].

Os extrativos orgânicos atuam como intermediários no metabolismo de reserva de energia, defesa microbiana e contra o ataque de insetos. São compostos que podem ser extraídos usando solventes polares ou apolares. São considerados extrativos orgânicos: as gorduras, ceras, proteínas, alcalóides, compostos fenólicos, açúcares simples, pectinas, mucilagens, gomas, resinas, terpenos, amidos, glicosídeos, saponinas e óleos essenciais [17].

Os três principais componentes estão presentes na biomassa nas seguintes proporções: 20-40% de hemicelulose, 40-60% de celulose e 10-25% em peso de lignina [18].



**Figura 1.** Principais componentes da biomassa lignocelulósica [19].

A biomassa apresenta um papel relevante na quantidade dos produtos durante a pirólise, pois cada componente da biomassa exibe uma característica particular quando pirolisado, devido à proporção que o constituem e o modo como eles estão organizados [20].

Durante o processo de pirólise, a hemicelulose é o primeiro componente a se decompor entre (200-260 °C) produzindo ácido acético, furfural e furano; a degradação da celulose ocorre entre (240-350 °C), produzindo principalmente o formaldeído, hidroxiacetaldeído, acetol, levoglucosano, 5-hidroximetilfurfural. Já a lignina, devido à sua complexidade estrutural, degrada-se entre 280-500 °C formando uma variedade de produtos, fenol e seus derivados catecol, resorcinol, hidroquinona, guaiacol, vanilina, eugenol, siringol, cresol, dimetil fenol e trimetil fenol e produtos oligoméricos [21,22].



## 1.1 HEMICELULOSE

A hemicelulose (Figura 2), também chamada de pentosanos, por ser constituída de pentose, é uma mistura de polímeros polissacarídeos de baixa massa molecular. Ela é a segunda componente de maior abundância na madeira e está intimamente associada à celulose.

A hemicelulose pode ser formada pela condensação em variadas proporções das seguintes unidades de açúcar: manose, glucose, arabinose, xilose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucourônico e ácido metilglucourônico, o monossacarídeo xilano, sendo este último o constituinte mais frequente na cadeia polimérica. Cada um destes componentes poliméricos possui propriedades particulares, sendo que, o teor e a proporção dos mesmos variam de acordo com a espécie, de espécie para espécie e até mesmo dentro da mesma espécie [23,24]. Esse componente pode representar de 25 a 35% da composição da biomassa seca.

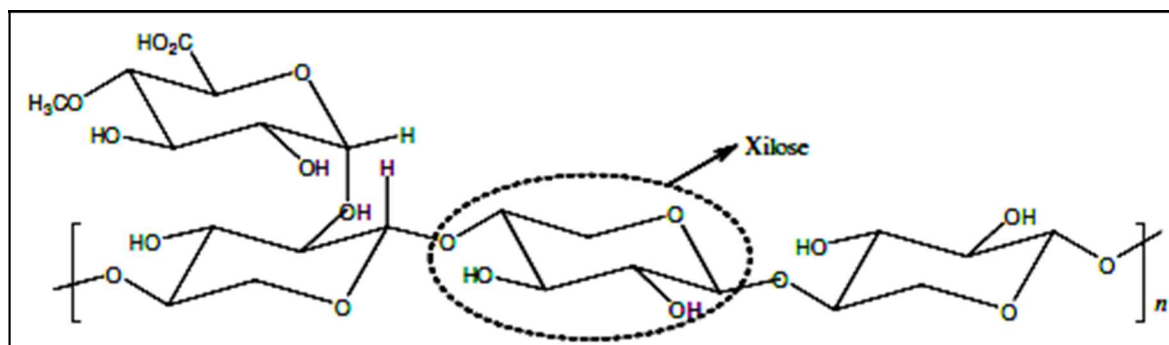


Figura 2. Representação esquemática das hemiceluloses [25].

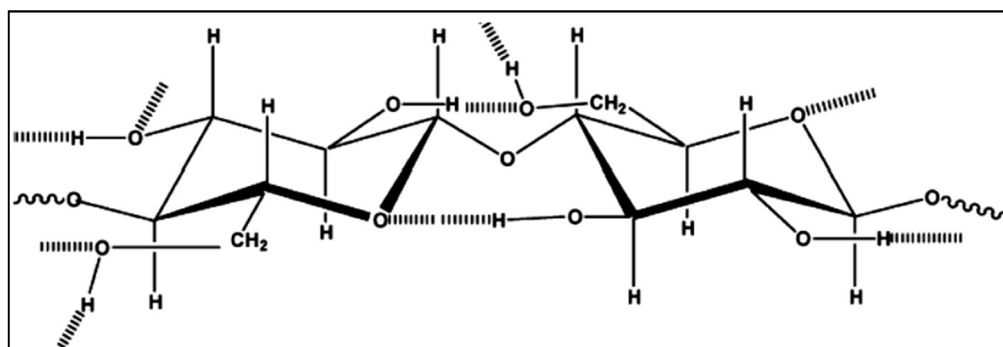
A hemicelulose é um polímero amorfo e possui menor grau de polimerização que a celulose, podendo sofrer hidrólise ácida, pois oferecem maior acessibilidade aos ácidos minerais comumente utilizados como catalisadores. Apresenta configuração irregular e ramificada, portanto, absorve água facilmente. Sua cadeia pode apresentar, aproximadamente, 150 monômeros enquanto que a de celulose, pode apresentar de 5000 a 10000 [17]. A Tabela 1, apresenta algumas diferenças entre a celulose e hemicelulose.

**Tabela 1.** Diferenças entre hemicelulose e celulose [23].

Hemicelulose	Celulose
Constituída por várias unidades manoméricas	Constituída por uma única unidade manomérica
Ligadas entre si, pentoses e hexoses	Monomérica glucosídica $\beta$ -glicose
Grau de polimerização baixo	Grau de polimerização elevado
Não forma fibras	Forma fibras
Só possui regiões amorfas	Possui regiões cristalinas e amorfas em sua estrutura
Sofre ataque mais rápido por ácidos É solúvel	É lentamente atacada por ácidos É insolúvel em álcali

## 1.2 CELULOSE

A Figura 3 apresenta as interações moleculares a partir de ligações de hidrogênio intramoleculares presentes na celulose.



**Figura 3.** Principais constituintes da madeira [17].

A celulose é um polímero de cadeia linear com comprimento tal que se torna, à temperatura ambiente, insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos. Este polissacarídeo possui uma estrutura organizada e parcialmente cristalina e consiste exclusivamente de unidades de  $\beta$ -D- anidroglicopiranosose que se ligam entre si [23]. O polímero celulósico possui um alto grau de ordenamento, a presença de um grande número de hidrogênios ligantes promove uma forte interação entre as moléculas que se associam por meio de ligações inter e intramoleculares, formando microfibrilas com alternância entre regiões cristalinas e amorfas. As

microfibrilas, por sua vez, se associam em fibrilas e estas em fibras. Essa organização resulta em uma estrutura cristalina que, além de impedir a entrada de água e outros solventes, justificando a insolubilidade da celulose, também confere a este polímero alta resistência à tração. Adicionalmente, tal estrutura cristalina confere à celulose uma maior resistência à degradação térmica quando comparada com a hemicelulose [17].

### 1.3 LIGNINA

O terceiro componente a lignina, desempenha o papel de ligante para a aglomeração da hemicelulose e celulose. O termo foi introduzido por Anselme Payen em 1838 e vem do latim, *lignum*, que significa madeira. Este polímero aromático é uma substância polifenólica, portanto, de natureza química muito diferente dos outros dois polímeros. Compreende, de 20 a 40% do peso do material, apresentando assim, propriedades únicas de resistência e elasticidade [23].

É um heteropolímero amorfo e polifenólico derivado da polimerização de três estruturas fenilpropanóides: álcool *p*-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico Figura 4.

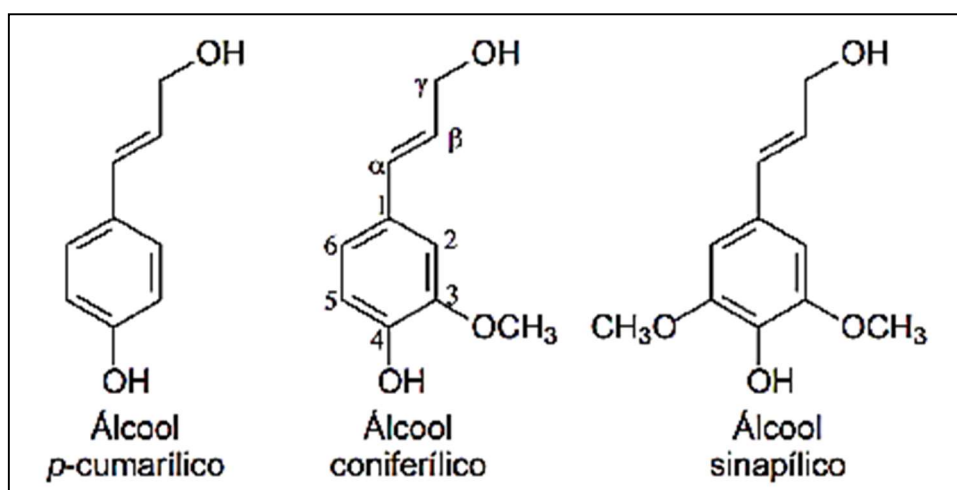


Figura 4. Monômeros da lignina [19].

## 2 MANGA – CLASSIFICAÇÃO, CULTURA E IMPORTÂNCIA

A mangueira (*Mangífera Indica L.*) é uma planta dicotiledônea da família Anacardiaceae que possui grande relevância econômica para as regiões tropicais e subtropicais que a produzem [26]. Apesar de ser encontrada em várias partes do mundo, sua cultura teve origem na Ásia Meridional e no Arquipélago Indiano, onde é cultivada há mais de 4.000 anos [27]. Relata-se que Alexandre, “O Grande”, durante uma de suas invasões, localizou um pomar de mangas no Vale do Indo em 327 a.C., e nas notas de Fahien e Sung-Yur, peregrinos budistas, há relatos de um bosque de mangueiras presenteado a Buda por Amra Dharika, para que ele pudesse desfrutá-lo como lugar de descanso [28]. No século XVI, quando os pomares não passavam de algumas raras fruteiras em torno de casas rurais, o imperador Akbar Mogul, que reinou na parte norte da Índia de 1556 a 1605, plantou cerca de 100 mil mangueiras perto de Darbhanga [29]. Da Índia, a manga teve sua primeira difusão da região de origem para outros países entre 622 e 645 a.C. trazida por um viajante chinês de nome Hwen Tisang. No entanto, o seu cultivo em maior escala pelo mundo teve início com o desenvolvimento do comércio entre a Ásia e a Europa [27].

Portanto, embora seja uma fruta tropical, a manga não é genuinamente brasileira [30], sendo introduzida na América, no século XVI, pelos portugueses no Brasil. Em seguida, seu cultivo foi iniciado no México pelos espanhóis. As primeiras plantas cultivadas no Brasil, no entanto, referiam-se às *cultivares filipinas*, que geralmente produzem frutos com polpa fibrosa de baixa qualidade e semente poliembriônica, com pequena variação genética. Isso fez com que sua cultura ficasse restrita a pequenos pomares, sem muita expressão, atendendo somente ao mercado interno de maneira bem regionalizada, por quase três séculos [31].

Por outro lado, na metade do século XX, foram realizadas introduções de *cultivares indianas* melhoradas, trazidas da Flórida, Estados Unidos, portadoras de melhor qualidade com sementes monoembriônicas, que induzem grande variabilidade quando plantadas. Esse fato modificou sensivelmente a mangicultura nacional, dando-lhe um novo alento, pois essas *cultivares americanas* produzem frutos com pouca fibra, bastante coloridos e mais resistentes à antracnose causada pelo fungo *Colletotrichum gloeosporioides* e são mais comercializáveis, permitindo inicialmente

ampliar o excelente mercado interno e, mais recentemente, conquistar o mercado externo, notadamente dos Estados Unidos e Japão [32].

As mangas no Brasil são classificadas considerando o seu valor comercial, ou seja, para consumo *in natura* e para a indústria. Dentre as mangas destinadas ao consumo *in natura* destacam-se as variedades: Bourbon, Brasil, Carlota, Cingapura, Família, Haden, Imperial, Itamaracá, Monte d'Este, Non-plus-ultra, Espada e Oliveira-Neto. As variedades destinadas à indústria são a Extrema, Santa Alexandrina, Carlota, Itamaracá, as ditas americanas, Tommy Atkins, Zill, Van Dyke, Keitt, Kent, Palmer, Ruby e as da Índia, Mallika e Amrapali [27].

## 2.1 FRUTICULTURA

A fruticultura é um dos segmentos mais importantes da economia brasileira, estando entre os principais geradores de renda e emprego, uma vez que o país é o quarto maior produtor mundial de frutas, com uma movimentação de (US\$ 141.000.000) e 8,85% do volume exportado mundialmente [33].

O volume de exportação e a movimentação financeira da manga brasileira estão representados na Figura 1.5, permitindo observar um aumento no ano de 2015, seguido de um ligeiro decréscimo em 2016, talvez motivado pela seca no país naquele ano.

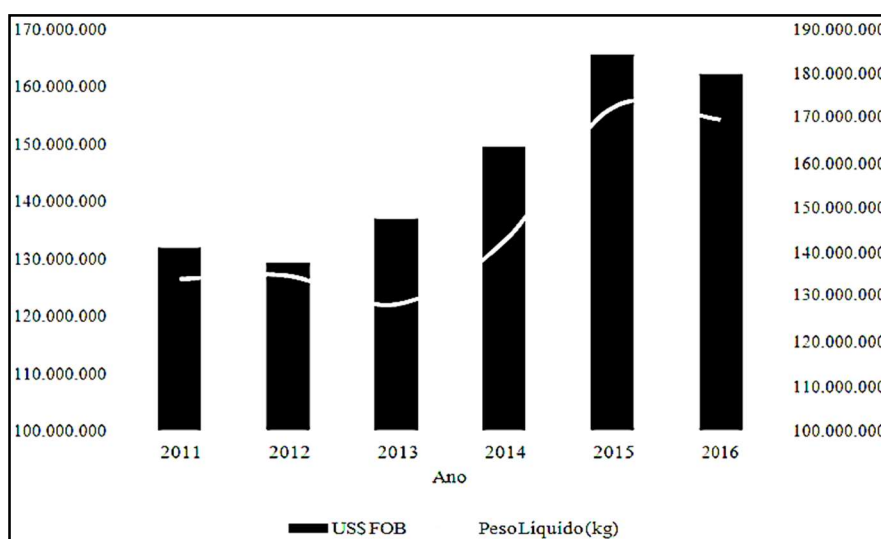


Figura 5. Exportações de manga no Brasil no período de (2011-2016) [35].

A União Europeia é o principal destino da exportação de manga brasileira devido à grande, rica e diversificada população daquele continente com mais de 300 milhões de habitantes (59%), seguida dos Estados Unidos da América (19%) [34]. A manga foi a segunda fruta brasileira mais exportada, movimentando 156 mil toneladas e US\$ 184.342.375,00, atrás somente do melão que movimentou 224 mil toneladas e US\$ 154.298.760,00 [35].

A maior parte dos pomares comerciais de manga está concentrada nas regiões Nordeste e Sudeste [36]. Os polos irrigados da região Nordeste são os grandes fornecedores de manga para exportação [37].

### **3 GERAÇÃO DE RESÍDUOS NA AGROINDÚSTRIA E SEUS IMPACTOS**

Como mencionado anteriormente, o potencial econômico da manga consiste na produção de polpa, néctares, sucos, geleias e compotas, sendo que ainda grande parte da produção é consumida *in natura*. Após o processamento, as cascas e os caroços são descartados, gerando quantidade significativa de resíduos. Esses resíduos são caracterizados como não perigosos (Código - A999 - Resíduos de frutas: bagaço, mosto e casca), segundo a RESOLUÇÃO CONAMA nº 313/2002.

Estima-se que no processamento da fruta aproximadamente 40% da matéria prima é resíduo, o qual é constituído de 12-15% de casca e 15-20% de caroço. O caroço de manga é caracterizado como resíduo lignocelulósico agroindustrial. O caroço é constituído por um envoltório (endocarpo) contendo no seu interior a amêndoa [38].

Um dos grandes problemas que as indústrias de processamento de frutas enfrentam é a elevada quantidade de resíduos gerados durante o processamento da fruta. O descarte inadequado destes resíduos contaminam os corpos d'água e o solo. Nos corpos d'água alteram o pH, os níveis de sólido totais (dissolvidos e suspensos) e os níveis de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio), provocando o descontrole da vida aquática.

A contaminação do solo se dá devido à disposição inadequada, já que as cascas e sementes só podem ser utilizadas como compostagem após um prévio tratamento.

Parte destes resíduos pode ser utilizada na alimentação animal, como os talos, as fibras, e principalmente as cascas, sempre após algum processamento mínimo. Os caroços apresentam baixa utilização na alimentação animal, sendo muitas vezes descartados. Alguns estudos mostram o aproveitamento de caroços de goiaba, manga, acerola, laranja e maracujá, para extração dos óleos essenciais e aplicação na indústria farmacêutica, alimentícia, produção de vernizes e principalmente na indústria de cosméticos [39-41]. Mesmo aproveitando os caroços para extração de óleos essenciais, ainda são produzidos grandes volumes de biomassa residual. Estes resíduos de caroços pós-extração ou sementes secas podem ser ainda aproveitados na geração de energia por combustão [42] ou na produção de carvões ativados para diversos fins [43].

#### **4 A IMPORTÂNCIA DOS CARVÕES ATIVADOS NOS IMPACTOS AMBIENTAIS**

Impacto Ambiental, segundo a Resolução 001/86 do CONAMA, é qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetem: a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos ambientais.

Questões ambientais têm transformado os resíduos agroindustriais em uma fonte importante para a produção de novos materiais, de produtos químicos e de energia. A conversão de biomassa em produtos com maior valor agregado tem sido uma necessidade de forma a contribuir com o desenvolvimento sustentável, através da minimização de impactos ambientais [44]. O desenvolvimento de adsorventes de baixo custo se apresenta como uma alternativa para o reaproveitamento de resíduos agroindustriais, contribuindo para a redução dos custos na eliminação dos resíduos [45]. Um exemplo disso é a produção de carvão ativado que é amplamente utilizado como adsorvente no tratamento de água e efluentes, bem como catalisadores ou suportes catalíticos, no controle de emissão de poluentes gasosos.

## 5 CARVÃO ATIVADO

### 5.1 PIRÓLISE-ATIVAÇÃO

Carvão ativado é um material carbonáceo poroso com natureza predominantemente amorfa, que possui elevada área superficial ( $500$  a  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), elevada porosidade, baixa densidade, alta reatividade superficial e estrutura de poros bem desenvolvida que podem se estender dos microporos ( $<2\text{nm}$ ), mesoporos ( $2 <x> 50\text{nm}$ ) aos macroporos ( $>50 \text{ nm}$ ), segundo a classificação da IUPAC [46]. Estes fatores podem ser facilmente modulados, utilizando diferentes tipos de precursores carbonáceos e diferentes métodos de ativação que permitem a produção de carvões direcionados para cada tipo de adsorbato [47,5,6]. Vários materiais podem ser utilizados como precursores, como resíduos orgânicos de origens fósseis, materiais sintéticos, precursores de origem animal, matéria prima vegetal ou a partir de um material lignocelulósico como resíduos agroindustriais oriundos das indústrias de processamento de sucos [48-52].

O preparo dos carvões ativados pode ser realizado em uma ou duas etapas: pirólise/ativação ou ativação direta do precursor reduzindo uma etapa do processo [53]. Na fase de carbonização, utiliza-se aquecimento térmico do material em atmosfera inerte, que favorece a liberação dos compostos voláteis e alcatrões, produzindo um material com uma baixa área superficial e baixa porosidade. Na segunda etapa, métodos de ativação físicos ou químicos são utilizados para produzir uma porosidade adequada e aumentar a área superficial. A característica final do carvão vai ser uma combinação das características do precursor carbonáceo e do processo de ativação [54].

A ativação do carvão pode ser feita por diferentes meios, incluindo métodos físicos, químicos ou uma combinação de ambos. A ativação química pode ser feita utilizando reagentes químicos sólidos ou líquidos, como ácidos e bases, carbonatos e sais inorgânicos (os mais utilizados são  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ ), seguida por carbonização com aquecimento convencional em atmosfera inerte com temperaturas entre  $300$ - $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [55, 56].



Alternativamente, na ativação física, vários gases podem ser utilizados para ativar o carvão. Agentes oxidantes gasosos, como vapor, dióxido de carbono, oxigênio ou ozônio a altas temperaturas podem reagir com carbono, quebrando os anéis aromáticos das estruturas carbonáceas cristalinas ou amorfas, resultando na criação e desobstrução de poros. O d'água e CO<sub>2</sub>, por exemplo, são frequentemente utilizados devido a seu baixo custo e facilidade em sua obtenção [57].

A Tabela 2 sintetiza alguns trabalhos da literatura em relação à ativação de carvões por diferentes métodos físicos, químicos e físico-químicos.

**Tabela 2.** Exemplos de carvões ativados com seus respectivos materiais precursores, métodos de ativação e área superficial obtida.

Precursor	Método de ativação	A.S. (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Referência
Vagens de chuva de ouro	Químico - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1413	[58]
Fibra de sisal	Químico - H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1245	[59]
Pinheiro chinês	Químico - KOH	-	[60]
Alga	Químico-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ,NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O, uréia, e NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	1118	[61]
Phragmitesaustralis	FQ - H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e micro-ondas	1370	[62]
Algodão comercial	FQ - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> em moinho de bola	1040	[63]
Casca de castanha da Índia	Químico- ZnCl <sub>2</sub>	932	[64]
Casca de castanha silvestre	FQ – ácido fítico e microondas	1024	[65]
Raízes de cogumelos	Físico – fluxo de vapor	221	[66]
Resíduos de placas de circuito impresso	FQ - H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e vapor	810	[67]
Resíduos de placas de circuito impresso	Físico – fluxo de vapor	288	[68]
Licor negro	Físico – CO <sub>2</sub> , Químico - H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e ZnCl <sub>2</sub>	800	[69]

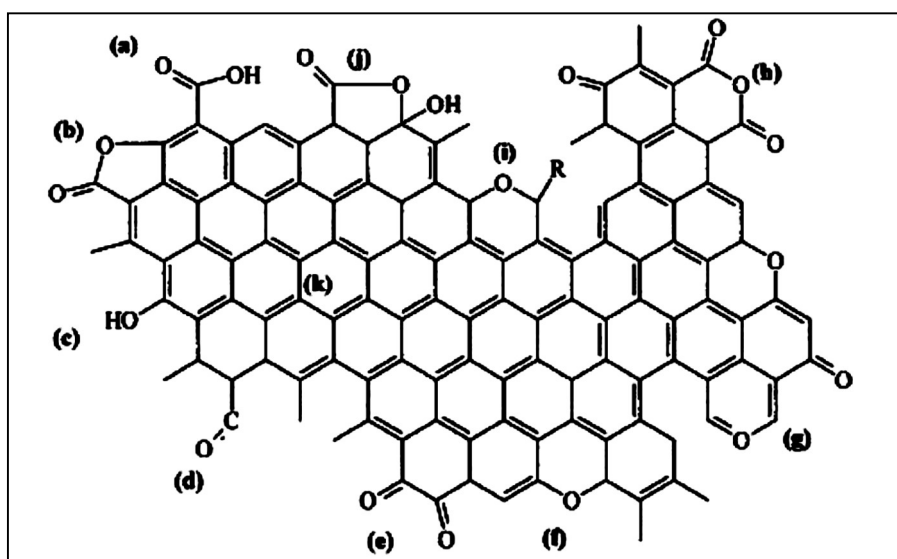
A.S. área superficial máxima.

FQ: método físico-químico.

## 5.2 GRUPOS DE SUPERFÍCIE EM CARVÕES ATIVADOS

Os carvões ativados têm sido desenvolvidos para um grande número de aplicações altamente especializadas como materiais estruturais e funcionais, em grande razão pela química de coordenação flexível que permite uma infinidade de estruturas e pela habilidade de reagir com outros heteroátomos como hidrogênio, boro, oxigênio, nitrogênio, tanto em suas superfícies quanto em suas estruturas, que associados ao carbono, originam diversos grupos funcionais [70].

A estrutura do carvão ativado é composta por planos basais de carbono insaturado, que resultam em sítios com pares de elétrons disponíveis, possibilitando, por exemplo, a quimissorção do oxigênio. Já dentre os heteroátomos presentes, o oxigênio pode conferir caráter ácido ou básico ao material. O caráter ácido deve-se a grupos como carboxila, lactonas e fenóis, já o caráter básico é determinado pelos grupos éter, hidroxila e carbonila, Figura 1.6.



**Figura 6.** Grupos funcionais ácidos e básicos oxigenados na superfície do carvão ativado: (a) carboxila, (b) lactona, (c) hidroxila, (d) carbonila, (e) quinona, (f) éter, (g) pirona, (h) anidrido carboxílico, (i) cromeno, (j) lactol e (k) densidade de elétrons  $\pi$ . [70].

Sabe-se ainda que os grupos funcionais compostos por carbono e oxigênio não influenciam apenas o comportamento da superfície, ou propriedades elétricas e catalíticas dos carvões, mas também possibilitam a adaptação da química de superfície para as aplicações pretendidas, por meio de funcionalizações adicionais [70].

## 6 CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

Na temática do desenvolvimento sustentável, a química tem ganhado um novo conceito: a chamada química sustentável, representando uma área de inovação que se preocupa não somente com a preservação dos recursos, mas também com o desenvolvimento dos processos utilizados na indústria [71]. A química sustentável objetiva produzir materiais de alta qualidade através de processos e tecnologias ambientalmente amigáveis, utilizando preferencialmente recursos renováveis como material precursor. Nesse aspecto a ênfase da ciência tem apontado para um tema abordado inicialmente em 1913, a Carbonização Hidrotérmica (HTC), termo empregado inicialmente por Bergius para descrever a transformação da celulose em materiais a base de carvão [72-78].

Na carbonização hidrotermal, o material precursor é colocado em um recipiente fechado (autoclave), utilizando-se preferencialmente água como solvente, o que elimina a necessidade de secagem do material como ocorre com os processos clássicos de pirólise da biomassa, nos quais se tem grande gasto energético. A autoclave é então aquecida até a temperatura desejada (geralmente entre 170 e 250 °C), onde a pressão é autogerada, devido à vaporização da água no estado líquido [79]. Esses fatores são responsáveis pelas reações simultâneas que ocorrerão no interior da autoclave, incluindo a hidrólise; desidratação; descarboxilação; aromatização e recondensação [80-82]. O processo tem a vantagem de ser simples de realizar, além de ser insensível a pequenos desvios de concentração, temperatura e tempo de reação. Além desse fator, outras vantagens interessantes desta técnica não convencional podem ser resumidas abaixo [83].

- i. As temperaturas de carbonização são tipicamente baixas, na região de 130-250 °C;
- ii. A carbonização ocorre na água sob pressão autogerada, evitando assim custos com secagem dos precursores;
- iii. Micro-partículas esféricas são normalmente obtidas;

- iv. Porosidade controlada e facilmente introduzida através de procedimentos naturais, ou de ativação/ tratamentos térmicos;
- v. Os materiais carbonáceos podem ser combinados com outros componentes, por exemplo, nanopartículas inorgânicas, para formar compósitos com propriedades físico-químicas especiais;
- vi. As partículas de carbono resultantes apresentam grupos oxigenados polares residentes na superfície, os quais podem ser empregados em estratégias de pós-funcionalização;
- vii. A química de superfície e as propriedades eletrônicas podem ser facilmente controladas por meio de tratamento térmico adicional, enquanto que a morfologia e a porosidade são mantidas.

As temperaturas de referência para a carbonização hidrotérmica são fixadas em 170 °C, descrita por Bergin (2001) [83], como a temperatura de início da carbonização. O autor defende ainda que independe da relação tempo/temperatura, a partir de um determinado período o teor de carbono no material final apresenta-se inalterado, não podendo ser ultrapassado. Além disso, o efeito da temperatura em comparação ao tempo pode variar de cerca de horas em uma temperatura de 150 °C para questões de segundos à temperatura de 270 °C. Não existem valores definitivos de temperatura para a carbonização hidrotérmica (HTC), isso porque cada material tende a sofrer carbonização a uma temperatura específica, considerando seus componentes. A hemicelulose, por exemplo, tem sido reportada na literatura com uma carbonização a 180 °C, ao passo que a lignina apresenta carbonização em cerca de 200 °C e a celulose a partir de 220 °C, o que sugere que quanto mais reticulado o material, maior a temperatura necessária para que ocorra a carbonização [83].

## 7 POLUENTES GASOSOS

Do ponto de vista ambiental, torna-se imprescindível o controle da emissão de gases poluentes na atmosfera, pois mesmo sendo lançados no ar, são capazes de alterar todo o ecossistema de maneira global [84].

### 7.1 DIÓXIDO DE CARBONO CO<sub>2</sub>

É de amplo conhecimento atualmente que a emissão excessiva de gases responsáveis pelo efeito estufa, como, por exemplo, o dióxido de carbono tem resultado em danos devastadores ao meio ambiente e ecossistemas. A emissão de CO<sub>2</sub>, que representa mais que 75% dos gases de efeito estufa (GEE), particularmente aquela devido à queima de combustíveis fósseis, é responsável pelo aquecimento global e mudanças climáticas [85]. Diante deste problema de alcance global, a sociedade e as autoridades têm se mobilizado visando amenizar as emissões de gases poluentes.

Uma das formas de se estabelecer esta redução foi através do Protocolo de Kyoto, em que se estabeleceu que os países industrializados e da União Europeia reduziriam as emissões de gases em 5% (em relação às emissões de 1990) entre 2008 e 2012 e em pelo menos 18% no período de 2013 a 2020 [86]. Nos Mecanismos de Desenvolvimento Limpo, idealizados em tal protocolo, uma das possíveis alternativas para redução dos GEE é por meio da captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> [89]. Assim, temos que o desenvolvimento e implementação de tecnologias de captura e sequestro de CO<sub>2</sub> (CCS) são cruciais para as estratégias globais de redução de carbono [85].

Em um estudo desenvolvido por Riahi e colaboradores (2004) [87], considerou-se um modelo de CCS, que levava em conta fatores econômicos, demográficos, energéticos e políticas alternativas. Concluiu-se que a CCS é uma alternativa clara e prioritária de meios tecnológicos para proteger a humanidade dos possíveis danos associados com os elevados impactos ambientais ocasionados pela mudança climática; mesmo que a difusão das tecnologias de CCS requeira décadas [87].

As tecnologias CCS se dividem em três tipos, sendo elas: captura na oxidação, captura na pré-combustão e captura na pós-combustão, dentre os quais, a última é que possibilita a mitigação da emissão sem prejudicar os processos industriais que dependem da queima de combustíveis na geração de energia. No processo de captura de CO<sub>2</sub> pós-combustão Figura I.7, o fluxo de gás (contendo CO<sub>2</sub>) é produzido pela queima de combustíveis fósseis com ar para produção de energia. A concentração de CO<sub>2</sub> no fluxo de gases resultantes da combustão é de 10 a 15%, (quando utilizado carvão vegetal), e entre 3 a 8% quando o combustível em questão é o gás natural. Então, a captura de CO<sub>2</sub> é realizada a partir do fluxo de gás produzido [88].

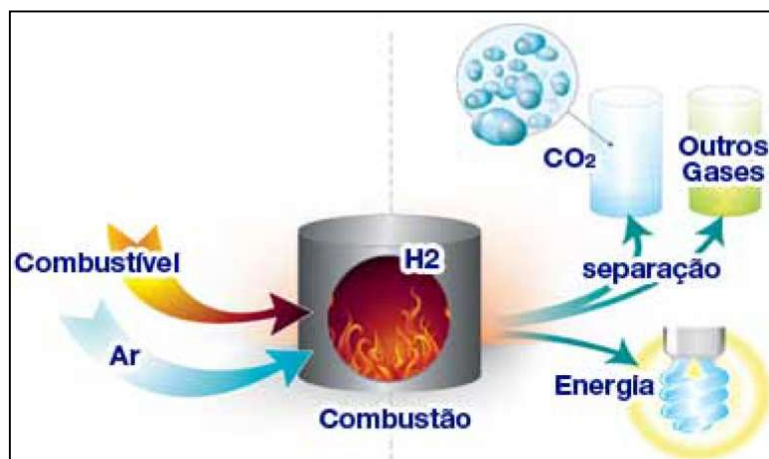


Figura 7. Captura de CO<sub>2</sub> em processo de pós-combustão [89].

Dentre os métodos conhecidos atualmente para captura de CO<sub>2</sub>, pode-se destacar a destilação criogênica, a separação por membranas, a absorção química gás-líquido e a adsorção gás-sólido. Porém, existem desvantagens nestes métodos convencionais, como altos custos operacionais. A separação criogênica e por membrana, por exemplo, requer consumo de alta quantidade de energia e altas concentrações de gases, enquanto na absorção gás-líquido, o principal problema é decorrente da corrosão dos equipamentos e degradação do adsorvente [2].

Já os processos de adsorção gás-sólido consistem em duas etapas: adsorção e dessorção. A viabilidade desta técnica depende da etapa de adsorção, enquanto a viabilidade econômica depende da etapa da dessorção. É desejável que haja uma forte interação entre adsorvente e adsorbato para que a separação do CO<sub>2</sub> da mistura de gases seja eficiente. Porém, quanto maior a afinidade entre adsorvente/adsorbato,

tanto maior será o consumo de energia necessária no processo de dessorção, dificultando o reuso do adsorvente em outros ciclos do processo. Porém, a vantagem deste tipo de processo em relação aos processos de absorção, por exemplo, é a simples e eficiente operação energética e a regeneração que pode ser atingida com mudanças de pressão e/ou temperatura [90, 91].

Dentre os adsorventes mais comumente utilizados para captura de CO<sub>2</sub>, podemos destacar o carvão ativado. Este material é apropriado devido a sua alta área superficial, distribuição adequada de tamanhos de poros, dessorção em temperaturas moderadas, alta resistência mecânica e ciclos estáveis de adsorção-dessorção, resultando em menos perdas no processo. Além disso, o carvão possui propriedades hidrofóbicas que reduzem os efeitos da umidade na adsorção de CO<sub>2</sub> [92].

## 7.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVS)

Os Compostos Orgânicos Voláteis são definidos como compostos contendo carbono, com alta pressão de vapor, facilmente vaporizados nas condições de temperatura e pressão ambiente [93-94]. São substâncias que tendem a volatilizar na atmosfera, sob condições ambientais de temperatura e pressão, possuindo ponto de ebulição maior ou igual a 250 °C e/ou pressão de vapor maior do que 1 mmHg a 25 °C [95]. A US EPA (United States Environmental Protection Agency) define os COVs como sendo “compostos de carbono que participam de reações fotoquímicas na atmosfera, com exceção do carbono, monóxido de carbono, gás carbônico, ácido carbônico, carbonatos metálicos e carbonato de amônio” [96]. Devido à extensa variedade de compostos classificados como COVs, o estudo desta classe de poluentes tem sido enfatizado somente há algumas décadas, sendo que as principais pesquisas abordam sua influência na atmosfera e a identificação de problemas ambientais causados por COVs [97,98]. Dentre os contaminantes atmosféricos, os COVs constituem o maior grupo de poluentes e apresentam um impacto nocivo à saúde humana devido aos seus efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos [99,100]. Na atmosfera atuam como precursores do “smog” fotoquímico, que leva a produção de ozônio troposférico, além de realçar o efeito estufa global [101].

Os COVs são encontrados na troposfera e suas concentrações variam desde ppb até ppt. Os COVs são importantes em diferentes ramos industriais, sendo utilizados tanto em processos de produção de materiais quanto na geração de outros produtos químicos.

Estes compostos são geradores de odores, dentre os quais está incluída a maioria dos solventes, desgorduradores e removedores, CFCs (clorofluorcarbonetos), lubrificantes e combustíveis líquido. O acetato de etila, acetona, benzeno, tolueno, diclorometano, isopropanol, metanol, n-hexano, metil butil cetona, e a maioria dos hidrocarbonetos leves, incluindo orgânicos nitrogenados, clorados e sulfurados são considerados COVs. Os solventes orgânicos são usados em um grande número de aplicações industriais. Devido a sua volatibilidade, em muitos desses processos ele podem ser emitidos direta (processo de manufatura, tanques de estocagem ou ainda processos de tratamento) ou indiretamente na atmosfera, geralmente na forma de compostos orgânicos, após terem sofrido transformações físicas e/ou químicas [102]. Os compostos classificados como COVs são amplamente empregados na síntese de outros compostos voláteis, sendo importantes para a obtenção da maior parte dos produtos manufaturados da atualidade.

Do ponto de vista ambiental, torna-se imprescindível o controle da emissão de vapores poluentes na atmosfera, pois mesmo sendo lançados no ar, são capazes de alterar todo o ecossistema de maneira global [103]. De acordo com estudos já realizados sobre o impacto de COVs no ar, o lançamento de clorofluormetanos e demais compostos clorados na atmosfera, pode aumentar a absorção e emissão de radiação infravermelha. Porém, quando em combinação com NO<sub>x</sub>, e na presença de luz, sofrem oxidação fotoquímica, produzindo o “smog” fotoquímico [104,105]. A maioria destes compostos são perigosos devido aos seus efeitos carcinogênicos e/ou mutagênicos, mesmo a baixas concentrações [106,107]. A emissão de COVs tem um impacto direto e importante sobre o homem. O risco toxicológico principal dos COVs é ocasionado pela inalação. Os vapores do solvente penetram nas vias respiratórias até os alvéolos pulmonares, onde eles se dissolvem no sangue [108,109]. No caso dos solventes, a ação sentida no homem passa pelo relaxamento da atenção, diminuição dos reflexos, náuseas, dores de cabeça ou vertigens; o contato frequente e prolongado pode produzir problemas mais graves tais como eczemas, irritação das



mucosas oculares e nasais, doenças pulmonares e do fígado, rins e sangue. As altas concentrações, muitos COVs constituem narcóticos em potencial, podendo atacar o sistema nervoso central [110].

## CAPÍTULO II

### Captura de CO<sub>2</sub> em carvões ativados derivados do endocarpo do caroço de manga (*Mangífera Indica L.*): Um estudo por TG

#### 1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas associadas ao aquecimento global são um dos maiores desafios científicos e tecnológicos dos tempos atuais e, portanto, o controle de emissões e a captura dos chamados gases de efeito estufa, especialmente o CO<sub>2</sub>, têm sido intensamente investigados na última década [111]. Diferentes tecnologias de captura de CO<sub>2</sub> foram desenvolvidas, mas a tecnologia baseada na adsorção de carvão ativado é frequentemente preferida, pois estes materiais são insensíveis à umidade e apresentam alta capacidade de adsorção à pressão ambiente, mas moderada força de adsorção que facilita a regeneração [112-117].

Resíduos agrícolas como resíduos de madeira, cascas de coco, casca de amendoim e caroços de frutas [118-121] são materiais de partida úteis para produzir carbonos ativados (CAs). O processo geralmente envolve duas etapas principais: carbonização/pirólise da biomassa e ativação (química ou física), para aumentar a porosidade e adicionar grupos funcionais, a fim de aumentar a capacidade de adsorção do material.

A manga é nativa do sul da Ásia, de onde foi distribuída em todo o mundo para se tornar uma das frutas mais cultivadas nas regiões tropicais subtropicais. Cerca de 1,2 milhão de toneladas de manga (*Mangífera Indica L.*) são produzidas anualmente no Brasil e consumidas como uma fruta comestível ou como sucos, geléias e sorvetes. Após o processamento industrial, grande quantidade de matéria-prima (caroços e cascas) é descartada como resíduo [122,123]. Embora parte deste material ainda seja utilizada na alimentação animal, às sementes são descartadas como resíduos em aterros sanitários.

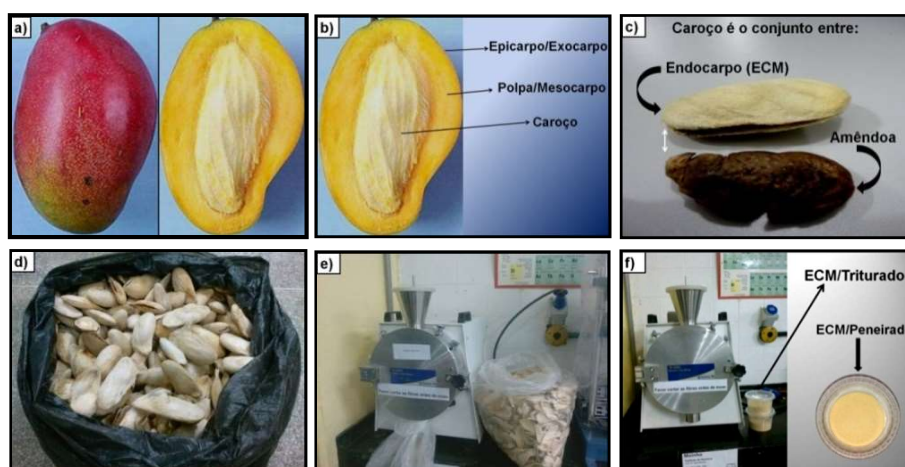
Munusamy *et al.* [124] relataram o uso de cascas de sementes de manga, como precursor de carbono, e  $H_3PO_4$ , como agente ativante, para a produção de carvões ativados de alta área superficial para a adsorção de gases mistos.

Assim, o objetivo deste estudo foi preparar carvões ativados de cascas de sementes de manga, usando KOH como agente ativante, a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , e então investigar a adsorção de  $CO_2$  nestes materiais usando TG. Diversas técnicas analíticas foram utilizadas para apoiar ainda mais os estudos quantitativos por análise térmica.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

Os caroços de manga foram obtidos diretamente numa indústria de processamento de polpa de frutas situada na cidade de Feira de Santana, Bahia, Brasil. Os caroços foram previamente lavados com água destilada e secos a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h. Em seguida, os caroços foram abertos e as amêndoas retiradas, restando somente o endocarpo de caroço de manga, nomeada de ECM. Posteriormente a amostra ECM foi triturada em um moinho de facas (Tecnal - TE-680) e peneirada numa faixa entre 80–100 mesh. Figura 8(a-f).

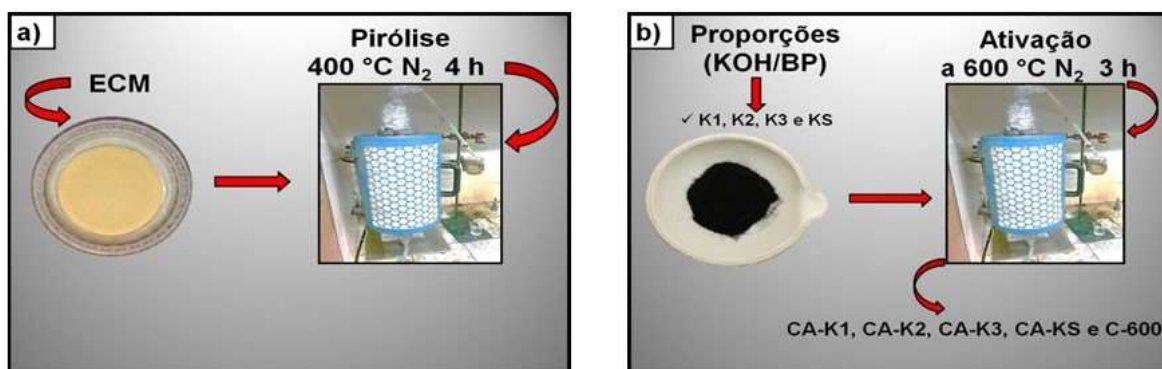


**Figura 8.** Sequência da preparação do ECM: a) Fruta, b) Partes que compõem a fruta, c) Partes que compõem o caroço, d) ECM sem as amêndoas, e) Moinho de facas (triturador) e f) ECM peneirado.

Essa amostra de biomassa (ECM) Figura 9.a, foi pirolisada num reator em aço inox (DI = 5 cm), na vertical, utilizando um forno tubular EDG - FT- HI em atmosfera inerte ( $N_2$ ) com vazão volumétrica de  $150 \text{ mL min}^{-1}$  e taxa de aquecimento  $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 4 h. Essa amostra de carvão obtida da biomassa pirolisada foi designada de BP.

A amostra BP Figura 9.b, foi impregnada por via úmida com solução saturada KS de KOH. Alternativamente, foram preparadas amostras impregnadas com KOH usando três razões mássicas KOH/BP: 1/1, 1/2 e 1/3 (m/m). Todas as amostras foram secas a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. Os materiais obtidos foram pirolisados em atmosfera inerte ( $N_2$ ) com vazão volumétrica de  $150 \text{ mL min}^{-1}$  e taxa de aquecimento  $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 3 h. Também foi preparado um carvão (C-600) sem agente ativante nessa mesma condição, amostra utilizado como de referência.

Em seguida as amostras obtidas foram submetidas a um processo de lavagem com água deionizada a quente e fria alternadamente para remoção de sais e do excesso de KOH, até  $\text{pH} = 6,5\text{--}7,0$ . Logo após, os materiais foram secos a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. Os carvões ativados (CA) produzidos foram nomeados de acordo com as razões KOH / BP utilizadas: CA-K1, CA-K2, CA-K3 e CA-KS.



**Figura 9.** Preparação de carvão ativado: a) Pirólise do ECM, b) Impregnação com razão mássica KOH/BP e um com solução saturada e ativados.

## 2.2 CARACTERIZAÇÃO

### 2.2.1 Análise termogravimétrica do “ECM e dos carvões ativados”

Inicialmente, a amostra ECM *in natura* foi submetida à análise termogravimétrica (TG-DTA) em um equipamento (Shimadzu® DTG-60H) com precisão de medição de temperatura de  $\pm 2$  °C e sensibilidade da microbalança de 0,001 mg.°C A mesma programação foi utilizada para determinar o teor de carbono fixo (atmosfera inerte N<sub>2</sub>) e cinzas (atmosfera oxidante ar sintético) dos carvões ativados.

### 2.2.2 Espectrômetria de Raios X por Dispersão de Energia (EDX)

A quantidade de potássio elementar foi avaliada num espectrômetro (Shimadzu® EDX-720), utilizando o método quantitativo e empregando curva analítica de 3 a 50% em massa de potássio (K) numa matriz de carvão produzido a partir de celulose de alta pureza, Sigma-Aldrich® - 22183.

### 2.2.3 Caracterização Textural

As propriedades texturais foram obtidas num equipamento Micromeritics® ASAP 2020, por adsorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>), na faixa de pressão de  $10^{-6} < P/P_0 < 0,99$ . Antes das análises, as amostras foram desgaseificadas por 10 h a 350 °C em 4,0 µmHg de vácuo. A área superficial BET foi obtida pelo método multiponto, na faixa de  $0,05 < P/P_0 < 0,2$  e a área superficial de microporos foram calculadas utilizando a equação de Dubinin-Astakhov (DA). A organização da estrutura porosa foi avaliada utilizando o expoente da equação Dubinin-Astakhov (n), que indica o grau de heterogeneidade de um sistema microporoso, de modo que quanto menor a faixa de tamanho de microporos, mais homogênea é a distribuição, para adsorventes carbonáceos,  $n < 2$  é atribuído a distribuições de microporos heterogêneos. A distribuição dos tamanhos dos poros (PSD) foi calculada com base na teoria da densidade funcional não-local (NLDFT), para poros em forma de fenda.

#### **2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As micrografias foram coletadas utilizando um equipamento SEM (Hitachi S-3400N<sup>®</sup> Microscópio Eletrônico de Varredura), com voltagem de aceleração de 10.0 kV e distância de foco entre 10 mm. A faixa de magnificação utilizada durante a análise foi de 5.000x. Antes de proceder as análises as amostras foram fixadas em fita de carbono e passaram por um processo de metalização com ouro, a fim de se obter uma boa condutividade elétrica superficial.

#### **2.2.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)**

As análises espectroscópicas na região do infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro UV-vis (Varian Cary<sup>®</sup> 50) na faixa de 500 a 4000 nm, em pastilha de KBr.

#### **2.2.6 Dessorção Termoprogramada de CO<sub>2</sub> (TPD)**

As basicidades dos materiais foram realizadas por dessorção térmica programada (TPD) com CO<sub>2</sub>, em um equipamento (Chemisorb<sup>®</sup> 2720, Micromertics).

### **2.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

Os testes de adsorção foram realizados por análise termogravimétrica (Shimadzu<sup>®</sup> DTG-60H). Inicialmente, as amostras de carvão ( $\approx 10$  mg) foram aquecidas com razão de aquecimento  $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permanecendo por 30 min, sob fluxo constante de nitrogênio ( $100\text{ mL min}^{-1}$ ) para remover a umidade e gases adsorvidos. Logo após o sistema foi resfriado até a temperatura de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quando a vazão volumétrica de N<sub>2</sub> foi reduzida para  $50\text{ mL min}^{-1}$  e inserida  $50\text{ mL min}^{-1}$  do gás CO<sub>2</sub>, totalizando  $100\text{ mL min}^{-1}$ . Após 30 min de adsorção, o gás foi modificado de volta para N<sub>2</sub>, totalizando  $100\text{ mL min}^{-1}$  em seguida, a amostra foi novamente aquecida até  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mantendo-se a mesma razão de aquecimento, para promover a dessorção de CO<sub>2</sub>.

## 2.4 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO E DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>

A capacidade de adsorção dos carvões foi avaliada nas mesmas condições de análise acima descritas, mas variando a razão CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> de modo a obter 10, 20 e 50% CO<sub>2</sub>. Em cada concentração o experimento foi iniciado na temperatura de 25 °C e em seguida aquecido a 40, 50, 75, 100 e 150 °C, usando razão de aquecimento de 3 °C min<sup>-1</sup> e permanecendo por 30 min em cada temperatura, para garantir o equilíbrio de adsorção.

O cálculo de porcentagem de captura de CO<sub>2</sub> foi realizado empregando a Equação 1:

$$\text{Captura de CO}_2 (\%) = \left( \frac{m \times 100}{m_{i200^\circ\text{C}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Em que:

$m_{i200^\circ\text{C}}$  é a massa a 200 °C (após a limpeza da superfície do carvão);  $m$  é a massa após o equilíbrio de adsorção ter sido atingido em cada patamar de temperatura.

Como as vazões dos gases mudam durante a análise, podem ocorrer flutuações significativas de massa e, para obter resultados precisos, testes em branco foram realizados de modo a evitar artefatos originados do equipamento e da mudança da vazão dos gases N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

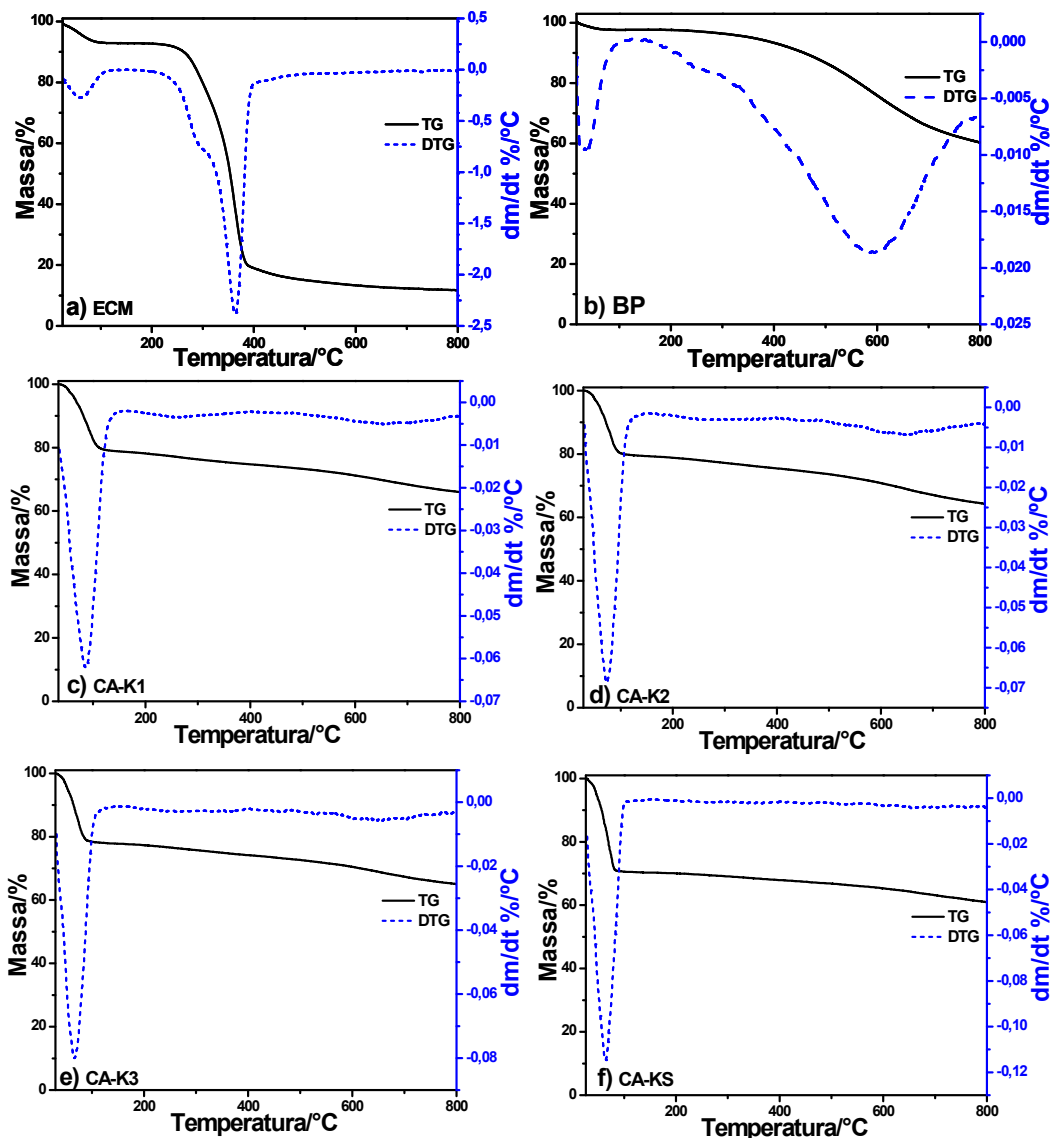
Os ciclos de adsorção e dessorção foram realizados à temperatura de 50 e 75 °C, objetivando avaliar a capacidade de regeneração do material durante 10 ciclos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO ECM E DOS CARVÕES ATIVADOS

As curvas TG-DTG do ECM, BP e dos carvões ativados são mostradas na Figura 10. A decomposição térmica da casca de semente de manga (ECM), Figura 10.a, ocorre em três etapas: (1) com perda de massa de 7,25 % a  $T < 120$  °C referente à dessorção de água fisissorvida na superfície do material [205,206]; (2) entre 210-350 °C inicia-se a segunda etapa, com perda de massa de 33,59 %, referente à degradação da hemicelulose [127,128] e, por fim, (3) a última etapa de decomposição tem início em  $T > 350$  °C, com perda de massa de 46,94 %, associada à degradação térmica da celulose e lignina [127,128]. A 550 °C, grande parte da matéria orgânica já foi decomposto resultando em 12,22% de material carbonáceo. O teor de voláteis foi acima de 80% que é característico de materiais lignocelulósicos, muito utilizados na preparação de carvão ativado [129]. Com base nesses resultados, a temperatura de ativação foi fixada em 600 °C. A Figura 10(b-f) mostra que os macrocomponentes da biomassa foram em grande parte decompostos após pirólise a 400 °C e que a lignina residual foi progressivamente degradada após ativação com KOH. As perdas de massa em temperatura superior a 600 °C foram atribuídas à lenta degradação da resistência à matriz de carbono para o processo de ativação, e esses eventos foram relacionados ao desenvolvimento da estrutura porosa [130,131].

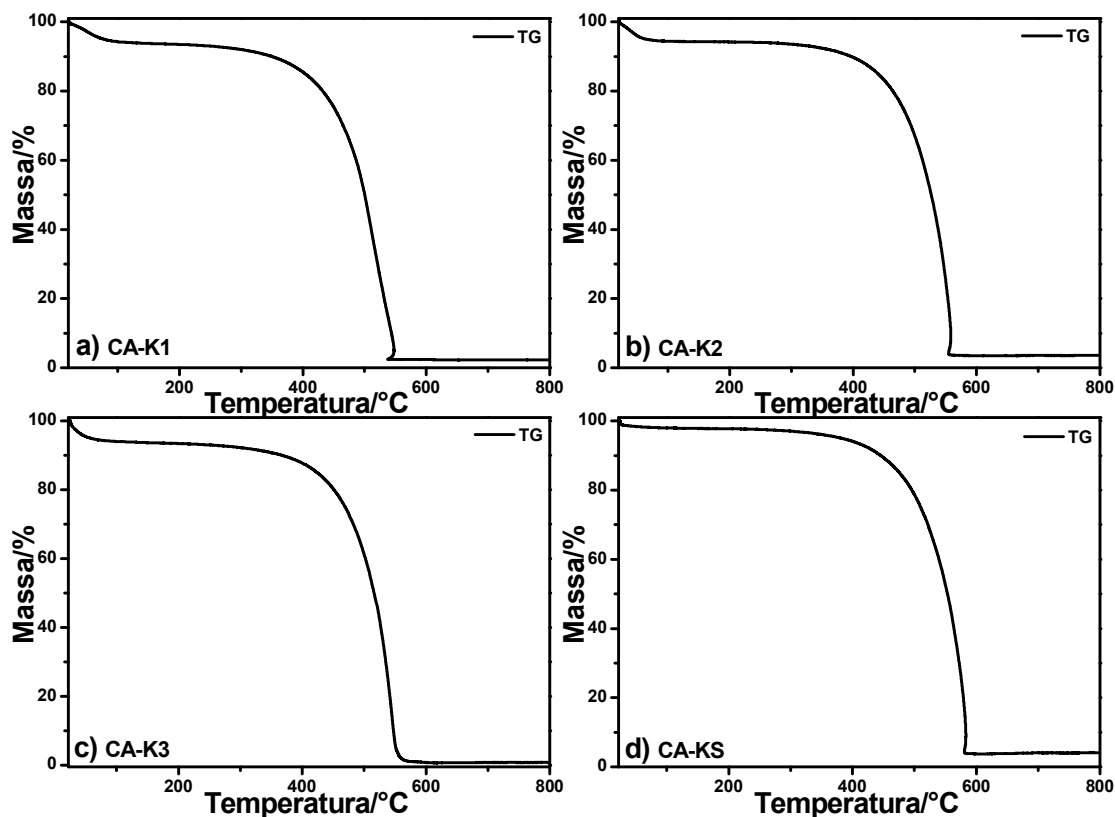




**Figura 10.** Curvas TG-DTG: a) ECM, b) BP, c) CA-K1, d) CA-K2, e) CA-K3 e f) CA-KS. Condições: massa = 10mg, razão de aquecimento = 10 °C min<sup>-1</sup>, vazão volumétrica N<sub>2</sub> = 100 mL min<sup>-1</sup>.

Os carvões ativados preparados com diferentes razões mássicas KOH/PB apresentaram alto teor de carbono Figura 11(a-d) e baixo teor de cinzas, conforme indicado na Tabela 3. O conteúdo de potássio variou de 0,70 a 3,87%, e o conteúdo mais alto foi encontrado em CA-KS e pode estar relacionado ao método de ativação. Estudos XPS e EDS realizados por Takagi *et al.* [131] e Zhao *et al.* [132] mostraram que altas quantidades de potássio permanecem em carvões ativados por KOH, mesmo após vigorosas lavagens. Este potássio residual foi atribuído à reação de KOH com hidrogênio ou grupo metileno ligado ao anel aromático, formando fenolato de potássio (Ph-O<sup>-</sup>K<sup>+</sup>). Os cálculos de energia mostraram que a introdução de grupos

polares na estrutura carbonácea induz a separação local de cargas/polarização, facilitando a adsorção de CO<sub>2</sub> através de uma interação eletrostática [132].

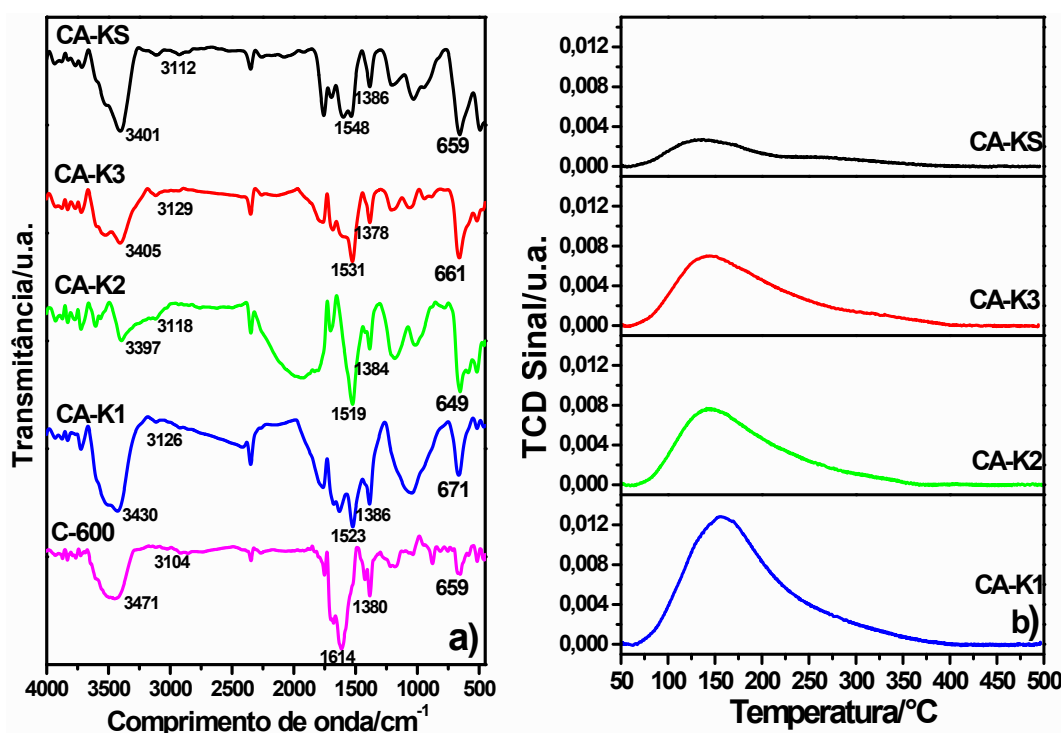


**Figura 11.** Curvas TG: a) CA-K1, b) CA-K2, c) CA-K3 e d) CA-KS. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min<sup>-1</sup>, vazão volumétrica (50% N<sub>2</sub>+ 50% ar sintético) = 100 mL min<sup>-1</sup>.

### 3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO-FTIR E DESSORÇÃO TERMOPROGRAMADA-TPD-CO<sub>2</sub>

Os espectros FTIR das amostras C-600 e dos carvões ativados são mostrados na Figura 12.a, onde as bandas relevantes são atribuídas aos grupos funcionais podem ser observadas, tais como grupos carbonila, fenol, lactonas, metila e metileno. A absorção a ~ 1380 cm<sup>-1</sup>, que resulta das interações entre as vibrações  $\nu$  (C-O) e  $\nu$  (OH), foi atribuída a fenóis, enquanto a presença de aromáticos com substituição no anel é responsável pelas absorções entre 875 e 568 cm<sup>-1</sup> [133]. Essas últimas bandas são significativas para os carbonos ativados por KOH e podem estar relacionadas à interação de íons K<sup>+</sup> residuais com a estrutura carbonácea, conforme discutido anteriormente [132].

A fim de confirmar a basicidade da superfície dos carbonos ativados, realizou-se dessorção termoprogramada-TPD de CO<sub>2</sub> e as curvas são apresentadas na Figura 12.b. Os principais eventos de dessorção foram observados a uma temperatura inferior a 300 °C, indicando que a força dos sítios básicos é fraca e média, conforme previamente relatado por Li *et al.* [134]. A quantificação dos sítios básicos são apresentada na Tabela 3. A quantidade de sítios básicos nos carvões ativados diminuiu com o aumento da razão mássica KOH/PB, e isso pode estar relacionado com a remoção de grupos oxigenados da superfície do carbono.



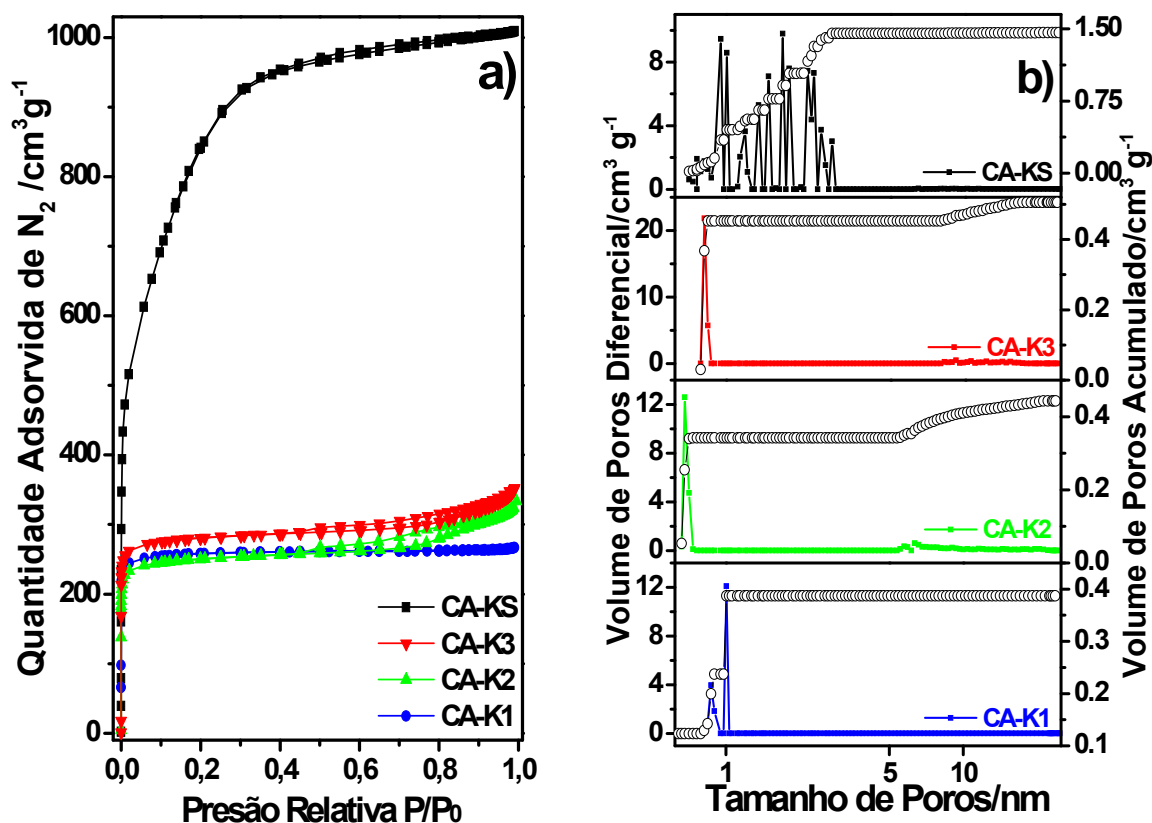
**Figura 12.** (a) Espectros de infravermelho: C-600, CA-K1, CA-K2, CA-K3 e CA-KS, (b) TPD CO<sub>2</sub>: CA-K1, CA-K2, CA-K3 e CA-KS.

### 3.3 ANÁLISE TEXTURAL

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e a distribuição do tamanho de poros dos carbonos ativados são mostradas na Figura 13. Os materiais apresentaram isotermas do tipo I, de acordo com a classificação IUPAC [135], característico de material microporoso, como mostrado na Figura 13.a. A ativação com hidróxido de potássio causou fortes reações com a estrutura carbonácea induzindo a oxidação do carbono para dióxido de carbono e ruptura das estruturas, promovendo

assim a microporosidade [136,137]. Em geral, o aumento da razão mássica KOH/PB levou ao desenvolvimento da estrutura porosa, com um aumento da área BET de 883 para 2994  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  [138-140] e do volume total de poros de 0,4113 a 1,5595  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ , Tabela 3.

A distribuição do volume de poros nos carvões ativados CA-K1, CA-K2 e CA-K3 está concentrada na faixa de supermicroporos (0,7-1,0 nm) e o volume de poros aumentou com o aumento da razão KOH/BP, como mostrado na Figura 13.b.



**Figura 13.** a) Isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio sobre os carvões ativados a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ , b) Distribuição de tamanho de poros por NLDFT e volume de poros acumulado.

No entanto, também foram observados pequenos mesoporos nos carvões ativados CA-K2 e CA-K3, resultando em uma distribuição de tamanho de poros mais heterogênea dos microporos, conforme indicado pelo valor do expoente ( $n$ ) da equação de Dubinin-Astakhov, Tabela 3. Por outro lado, a distribuição de volume de poros do carbono CA-K1 foi mais estreita e, portanto, mais homogênea. Além disso, a ativação com solução saturada de hidróxido de potássio causou o aumento da

distribuição do tamanho dos poros e maior heterogeneidade na distribuição de microporos na amostra CA-KS.

**Tabela 3.** Propriedades texturais; análise aproximada e química.

Amostra	<sup>a</sup> S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<sup>b</sup> S <sub>mic</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<sup>c</sup> V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	<sup>d</sup> Volume de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )				<sup>e</sup> n	<sup>f</sup> C (%)	<sup>f</sup> Cinza (%)	<sup>g</sup> K (%)	<sup>h</sup> Sítios Básicos (mmol g <sup>-1</sup> )
				V <sub>Smic</sub> (0,7-1,0 nm)	V <sub>1mic</sub> (1,0-1,5 nm)	V <sub>2mic</sub> (1,5-2,0 nm)	V <sub>meso</sub> (2,0-50 nm)					
CA-K1	883	1247	0,4113	0,2369 (61,3%)	0,1496 (38,7%)	-	-	1,52	90,60	2,43	1,40	0,82
CA-K2	911	1247	0,4970	0,3415 (77,1%)	-	-	0,1013 (22,9%)	1,27	90,14	3,60	2,03	0,47
CA-K3	991	1375	0,5359	0,4522 (89,6%)	-	-	0,0526 (10,4%)	1,34	90,17	0,80	0,70	0,49
CA-KS	2994	3053	1,5595	0,3440 (23,7%)	0,3102 (21,4%)	0,3817 (26,3%)	0,4141 (28,6%)	1,00	92,70	3,85	3,87	0,20

<sup>a</sup> S<sub>BET</sub>, área superficial calculada pela equação de BET na pressão P/P0 = 0,05-0,2.

<sup>b</sup> S<sub>mic</sub>, área superficial de microporos calculada por pelo método DA.

<sup>c</sup> V<sub>total</sub>, volume total poros estimado pela quantidade adsorvida na pressão P/P0 = 0,99.

<sup>d</sup> Distribuição de volume de poros calculada pelo método NLDFT utilizando o modelo de poros em fenda.

<sup>e</sup> Expoente da equação de Dubinin - Astakhov.

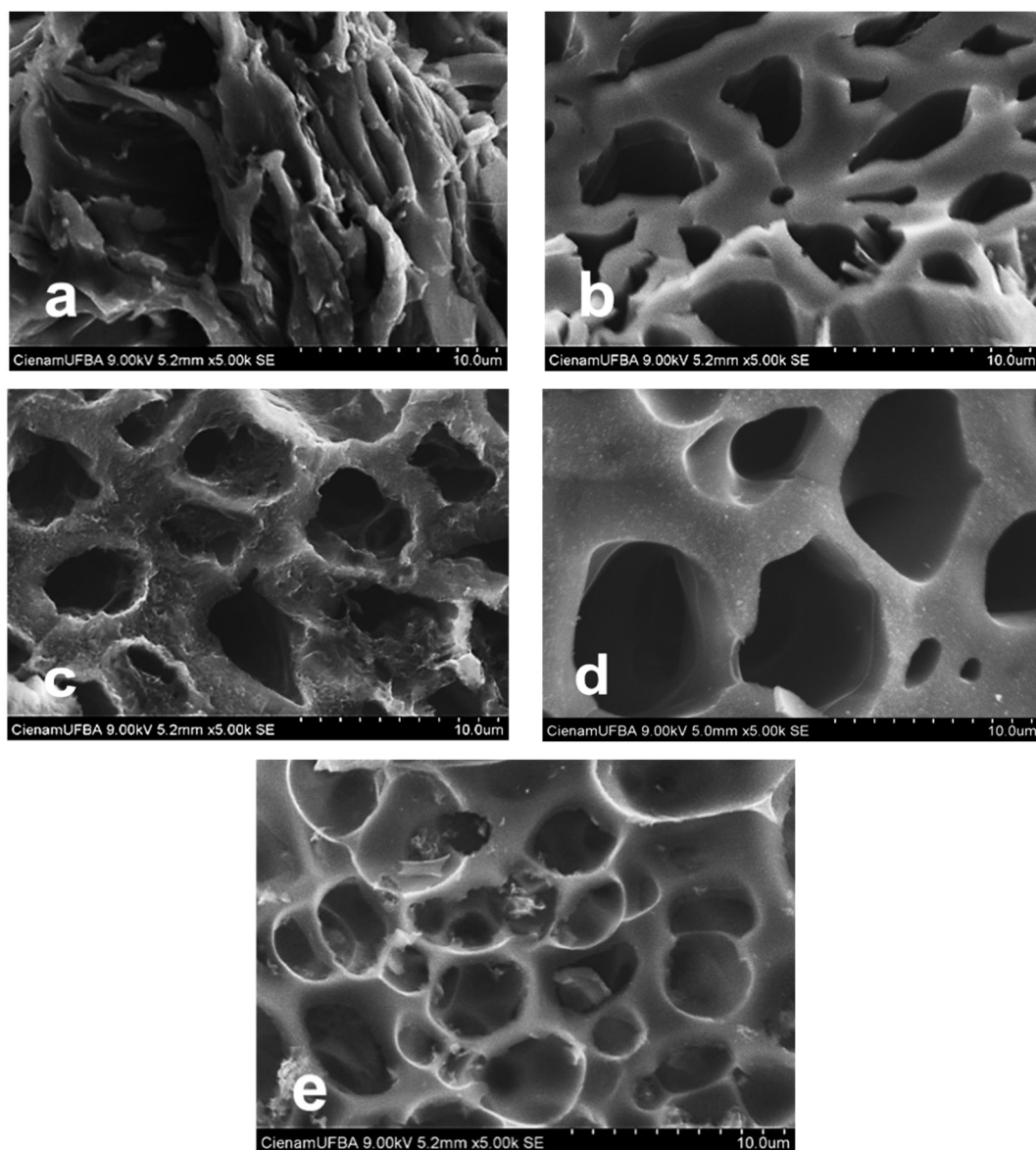
<sup>f</sup> Análise aproximada por TG (carbono fixo e cinzas %, base seca).

<sup>g</sup> Teor de K% nas cinzas EDX.

<sup>h</sup> Sítios básicos calculados por TPD – CO<sub>2</sub>.

### 3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia dos materiais foi observada por MEV, como mostrado na Figura 14(a-e). O material carbonizado C-600 produziu superfícies densas e ásperas. Após a ativação, foram formados poros cilíndricos e de paredes grossas, devido a reações entre a estrutura carbonácea e o KOH, mas a formação de pequenos poros de paredes finas no carbono CA-KS sugerindo que o excesso de hidróxido de potássio na ativação causou uma grande perda de carbono por oxidação [130].

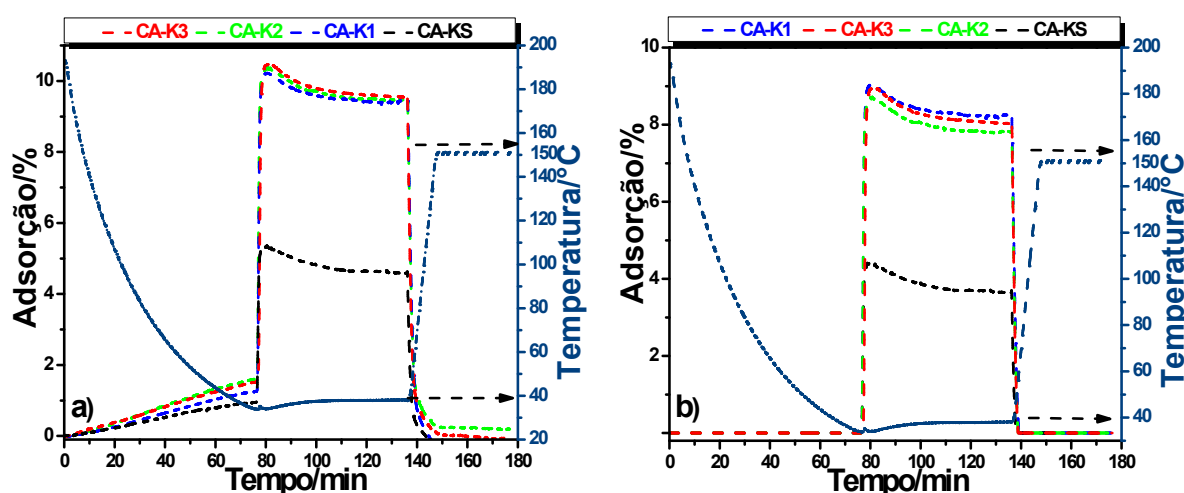


**Figura 14.** Morfologia dos carvões ativado: a) C-600, b) CA-K1, c) CA-K2, d) CA-K3 e e) CA-KS.

## 4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> POR TG

### 4.1 ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>

A capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> dos carvões ativados foi determinada por TG a 40 °C, e os resultados estão apresentados na Tabela 4. Observou-se um ganho de massa relacionada com a adsorção de nitrogênio pelas amostras, durante o resfriamento até 40 °C, quando o CO<sub>2</sub> foi introduzido no fluxo, Figura 15.a. Conseqüentemente, a menor capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> foi obtida no carbono CA-KS, ativado com solução saturada de KOH. Apesar da área superficial ( $S_{BET}$ ) ser mais alta, esta amostra apresentou distribuição de tamanho de poro mais heterogênea e alto volume de mesoporos, correspondendo a 28,6% (Tabela 3).



**Figura 15.** Adsorção de CO<sub>2</sub> sobre os carvões ativados a 40 °C. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 3 °C min<sup>-1</sup>, vazão de gás de arraste (50% CO<sub>2</sub> + 50% N<sub>2</sub>) = 100 mL min<sup>-1</sup>.

Os carvões ativados CA-K1, CA-K2 e CA-K3 apresentaram capacidade de adsorção em torno de  $9,5 \pm 0,05\%$ , indicando que a variação da razão mássica de KOH/PB não teve influência significativa na capacidade de adsorção, Tabela 4. No entanto, a alta concentração de estreitos microporos na faixa de (0,7-1,0 nm) e alto volume de poros foram relevantes para a adsorção de CO<sub>2</sub> no CA-K1 (Tabela 3).



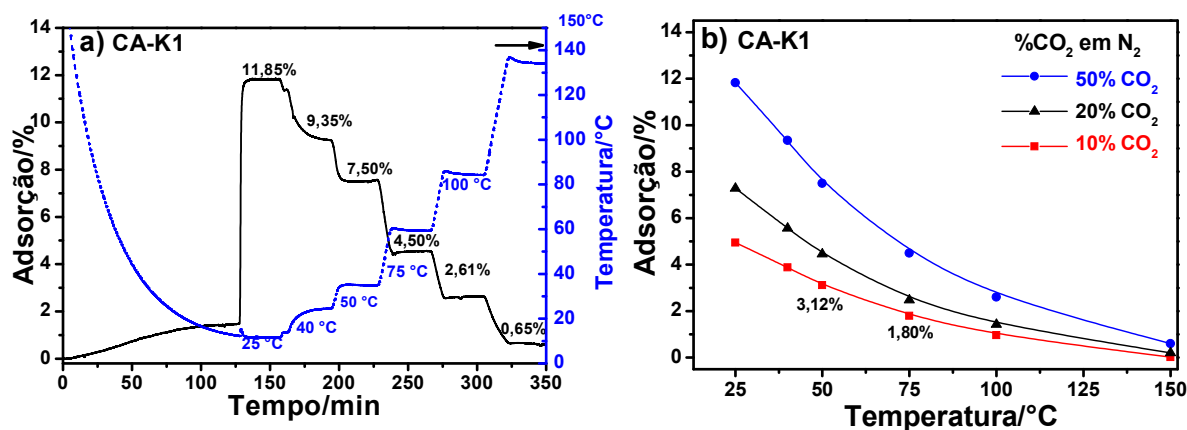
[141,142]. Assim, o carvão ativado “CA-K1” foi selecionado para a investigação dos efeitos da temperatura e da concentração na capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>.

**Tabela 4.** Capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> nos carvões ativados a 40 °C.

Carvões	N <sub>2</sub> (%)	N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)
CA-K1	1,19	9,42	8,23
CA-K2	1,64	9,47	7,86
CA-K3	1,52	9,53	8,01
CA-KS	0,94	4,59	3,65

#### 4.2 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE CO<sub>2</sub>

Como esperado, a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da temperatura no intervalo de 25-150 °C, devido ao caráter exotérmico da adsorção, Figura 16.a.

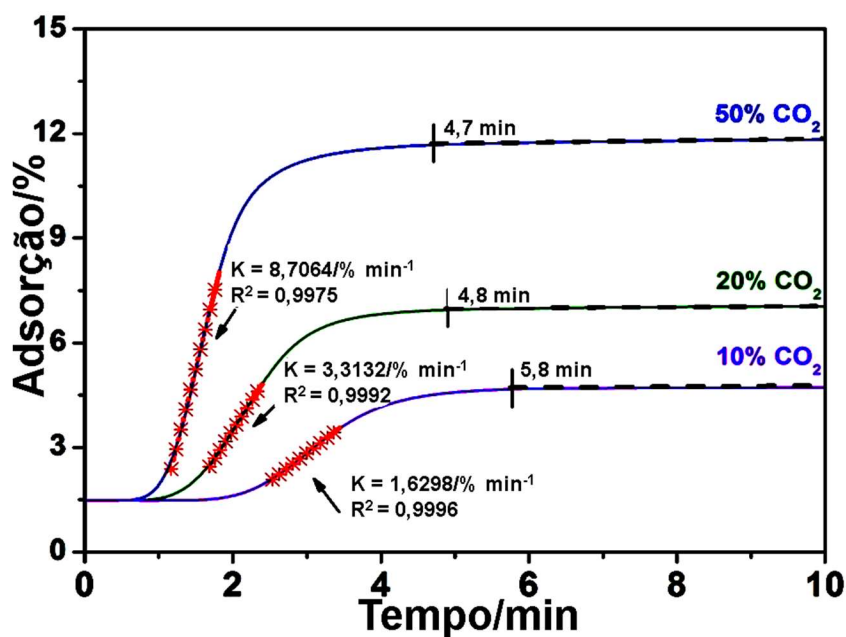


**Figura 16.** a) Equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub> entre 25-150 °C. vazão de gás de arraste (50 % CO<sub>2</sub> + 50 % N<sub>2</sub>) e b) Capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> em função da concentração e temperatura.

Este efeito é ainda mostrado na Figura 16.b, onde a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura, mas aumentou com o aumento da concentração CO<sub>2</sub> no fluxo do gás, devido à influência do aumento da pressão parcial.

Resultados semelhantes foram relatados por Plaza *et al.* [129] para a adsorção de CO<sub>2</sub> em carbonos derivados de resíduos de café, ativados a 600 °C com KOH.

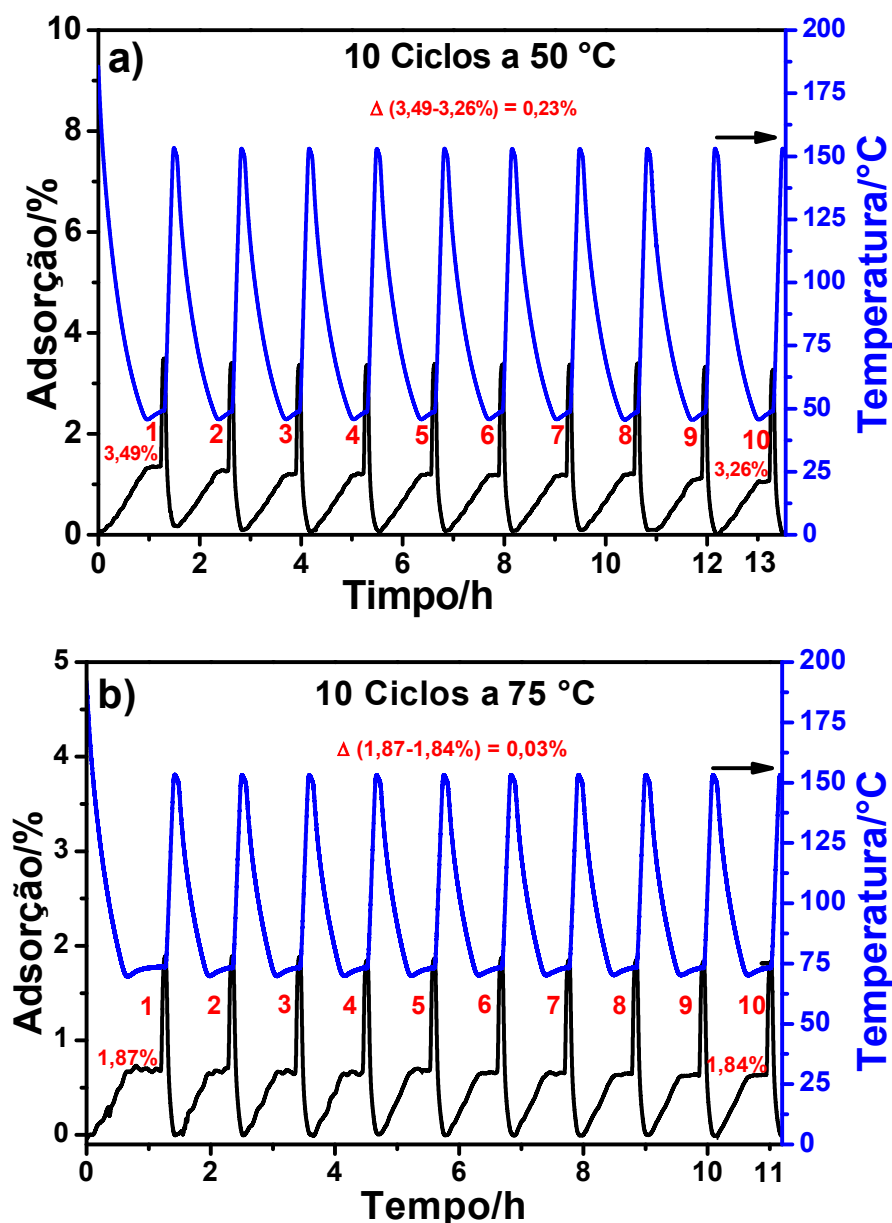
Os dados apresentados na Figura 16.b são ainda apresentados na Figura 17, a fim de avaliar o tempo de saturação e a constante da velocidade aparente ( $k$ ) de adsorção de CO<sub>2</sub> no CA-K1, para diferentes concentrações de CO<sub>2</sub>. Estes parâmetros são significativos, pois como, devido à rápida cinética de adsorção-dessorção, maior número de ciclos pode ser realizado em menor período, reduzindo assim a quantidade de adsorvente e o tamanho das instalações industriais [143]. A aparência de um platô indicou que a saturação da superfície do carbono ocorreu em alguns minutos e o tempo de saturação aumentou com a diminuição da concentração CO<sub>2</sub> na alimentação do gás, devido à diminuição das colisões efetivas com a superfície [132,129,130]. Conseqüentemente, a constante de velocidade aparente ( $k$ ) diminuiu de 8,7 para 1,6% de CO<sub>2</sub> min<sup>-1</sup> na adsorção quando a concentração foi reduzida de 50 para 10% de CO<sub>2</sub>, respectivamente.



**Figura 17.** Tempo de saturação a 25 °C, para diferentes concentrações de CO<sub>2</sub> CA-K1 e as taxas de adsorção aparentes correspondentes.

### 4.3 CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO VARIANDO A TEMPERATURA

Para serem de uso prático, os materiais adsorventes devem ser frequentemente regenerados, tanto nos ciclos TSA quanto nos PSA [141,144,145]. Portanto, os ciclos de adsorção foram realizados a 50 e 75 °C, a fim de estudar a capacidade de adsorção e regeneração do material durante 10 ciclos. Os resultados são mostrados na Figura 18(a-b).



**Figura 18.** Ciclos de adsorção-dessorção de CO<sub>2</sub> amostra CA-K1 adsorção: a) 50 °C e b) 75 °C, durante 5 minutos seguido por dessorção a 150 °C durante 5 minutos. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 3 °C min<sup>-1</sup>, vazão de gás de arraste (10% CO<sub>2</sub> + 90% N<sub>2</sub>) = 100 mL min<sup>-1</sup>.

Após 10 ciclos de adsorção/dessorção a 50 °C, a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> diminuiu 0,23%. Por outro lado, a 75 °C diminuiu 0,03%, mas essa diminuição da capacidade de adsorção ocorreu principalmente no último ciclo e pode estar relacionada à formação de carbonato na superfície do carbono ou à perda de propriedades texturais. No entanto, esses resultados indicaram que os carvões ativados derivados de cascas de sementes de manga podem ser úteis para a captura de CO<sub>2</sub> de fluxos pós-combustão devido à sua alta capacidade de adsorção, estável a temperaturas moderadas e pressão ambiente.

## 5. CONCLUSÃO

Os carvões ativados foram preparados a partir do endocarpo de caroço de manga, um resíduo da indústria de processamento de frutas. A ativação química usando diferentes razões mássicas KOH/PB desenvolveu uma estrutura microporosa heterogênea, com predominância de poro  $<1$  nm. No entanto, o aumento na razão mássica KOH / PB não teve influência significativa sobre a capacidade de adsorção, indicando que adsorventes com elevada capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  podem ser ativados usando uma pequena quantidade de KOH. Assim, o CA-K1 foi selecionado para os testes de adsorção e apresentou alta capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  como consequência de uma combinação uniforme de microporos  $<1$  nm e da basicidade da superfície. Por outro lado, a saturação da superfície do carbono em poucos minutos foi consistente com uma cinética rápida de adsorção-dessorção. Assim, os ciclos de adsorção-dessorção indicaram que o carbono CA-K1 provou ser eficaz na adsorção de  $\text{CO}_2$  após 10 ciclos, a temperaturas moderadas (50 e 75 °C) e à pressão ambiente.

Finalmente, o uso de resíduos (biomassa) gerados pelas indústrias de processamento de frutas são promissores na produção de carvões ativados na captura de  $\text{CO}_2$ . Esses materiais se mostraram eficientes como adsorvente sendo esta uma alternativa sustentável diminuindo os impactos ambientais gerados por essas indústrias.

## CAPÍTULO III

### Remoção de vapor de acetone em micro-esferas de carvão ativado derivadas do tratamento hidrotérmico do endocarpo de caroço de manga

#### 1 INTRODUÇÃO

As mangas são nativas do sul da Ásia e são conhecidas como as frutas nacionais da Índia, Paquistão e Filipinas, mas atualmente são cultivadas em vários países do mundo, principalmente em climas tropicais e subtropicais. Esta é a segunda cultura tropical e o Brasil é um dos maiores produtores de manga, principalmente de Tommy Atkins, Haden, Palmer, Keitt e algumas variedades brasileiras [146-148].

A manga é amplamente consumida de diferentes formas, mas os principais resíduos, a semente e a casca podem representar 35-60% do peso total do fruto [146,149]. As sementes são basicamente compostas pela amêndoa e um tegumento ou casca que a protege e compreende cerca de 6% do peso total do fruto [146]. Intensas pesquisas demonstraram que uma variedade de produtos valiosos, tais como vitaminas, gorduras, fibras dietéticas e vários compostos bioativos podem ser extraídos desses resíduos de manga [150,151], permitindo uma produção farmacêutica e alimentar mais sustentável.

O uso de caroços de manga também foi relatado para a preparação de carvões ativados para a remoção de contaminantes ambientais [152-154], mas as características da semente, nomeadamente, casca e amêndoa, podem afetar as propriedades do carbono resultante [152,153,154]. Os endocarpos de caroços de manga (ECM) são materiais lignocelulósicos e podem ser úteis para a preparação de materiais de carbono.

O uso de resíduos lignocelulósicos para a preparação de carvão ativado tem sido intensamente relatado na literatura e diferentes procedimentos de pirólise e ativação têm sido propostos [155-159]. No entanto, a pirólise de biomassa é geralmente

realizada à alta temperatura (>400 °C) sob atmosfera inerte e os carvões resultantes são geralmente hidrofóbicos e microporosos. Em oposição, os métodos de carbonização hidrotérmica convertem a biomassa em carvão homogêneo em temperaturas mais baixas (130-250 °C) e sob pressões autogeradas, produzindo geralmente partículas micro-esféricas, portando grupos oxigenados em sua superfície e porosidade controladas, geralmente introduzidas por diferentes procedimentos de ativação [157,160,161,162].

Compostos orgânicos voláteis (COVs) são os principais poluentes do ar emitidos a partir de fontes industriais ou domésticos que podem ser prejudiciais à saúde e ao meio ambiente [163]. De acordo com a União Européia [164], COVs é qualquer composto orgânico com um ponto de ebulição inicial menor ou igual a 250 °C a uma pressão atmosférica padrão, como, por exemplo, acetona. Embora seja reconhecido que a acetona tem uma baixa toxicidade aguda e crônica, é altamente inflamável e, assim, ainda pode apresentar alguns riscos [165,166].

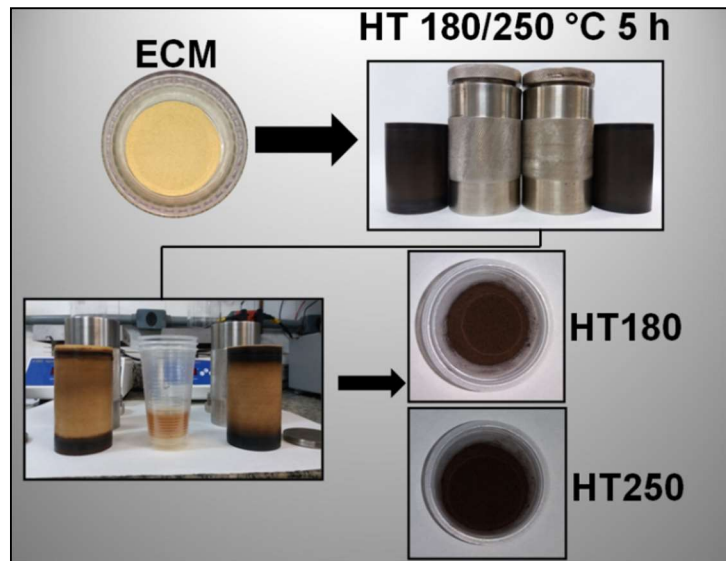
O objetivo deste capítulo foi preparar carvões ativados a partir do endocarpo de caroços de manga (ECM), carbonizado via hidrotérmica (HTC), utilizando KOH como agente ativante. Os carvões ativados obtidos foram utilizados para a adsorção de vapor de acetona, um composto orgânico volátil (COV).

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 MATERIAS**

Nessa rota o endocarpo de caroços de manga (ECM) passou por duas etapas antes da formação do carvão ativado final:

i) O ECM foi hidrotérmicamente pré-tratado Figura 19, em uma autoclave de aço inoxidável revestida de Teflon, aquecidos a 180 e 250 °C em mufla por 5 h. Após o resfriamento, os *hidrochars* obtidos foram filtrados e lavados com água deionizada até um pH $\approx$ 7,0, secos em estufa a 100 °C por 24 h, em seguida nomeados HT180 e HT250.



**Figura 19.** Tratamento hidrotérmico do ECM antes da ativação.

ii) Em seguida os *hydrochars* foram impregnados com uma solução de KOH, utilizando duas razões mássicas de KOH/HT = 1/1 e 1/3 (m/m), (Figura 20).

Os materiais foram submetidos a agitação em temperatura de 60 °C por 30 minutos, secos em estufa a 105 °C durante 24 h. Os materiais obtidos foram ativados termicamente em um reator em aço inox (DI = 5 cm), na vertical, utilizando um forno tubular EDG - FT- HI em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) com vazão de 150 mL min<sup>-1</sup>, taxa de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup> até 600 °C, por 1 h. Após o resfriamento, as amostras foram filtradas com água deionizada a quente e fria alternadamente para remover os resíduos de potássio, até pH = 6,5 – 7,0. Os materiais foram então secos a 105 °C durante 24 h. Os novos materiais foram nomeados de acordo com a temperatura de tratamento hidrotérmico e suas razões mássicas KOH/HT utilizadas: 180-K1, 180-K3, 250-K1 e 250-K3. Além disso, dois materiais de referências foram preparados, sem KOH e pirolisados nas mesmas condições de ativação e foram nomeados: 180-K0 e 250-K0.



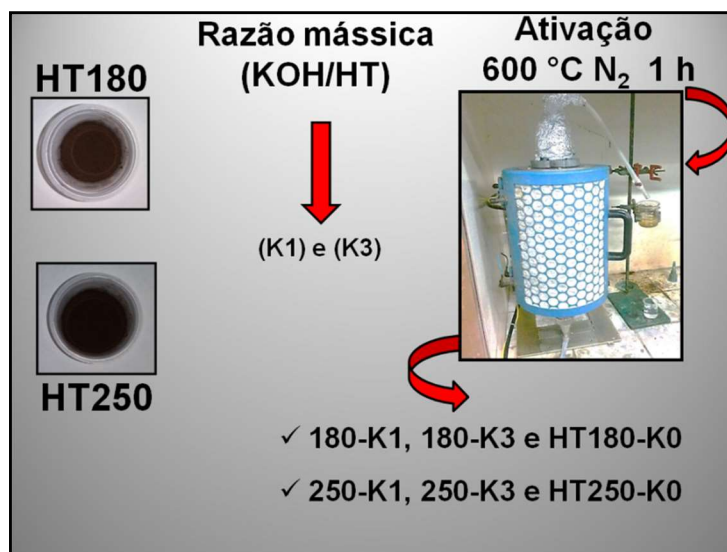


Figura 20. Impregnação com KOH após tratamento hidrotérmico, seguido de ativação.

## 2.2 CARACTERIZAÇÃO

### 2.2.1 Caracterização dos materiais de partida

O material de partida (ECM) foi caracterizado de acordo com os métodos ASTM (E1757, D2867, D5832, E1755). A quantidade de extrativos foi determinada conforme relatado por [167]. Os carvões ativados foram caracterizados como reportados em artigos anteriores [111,130,154] e são brevemente descritos aqui.

### 2.2.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As análises TG-DTG foram realizadas em um equipamento (Shimadzu® DTG-60H), de 30 a 1000 °C com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob fluxo de nitrogênio ou ar de 100 mL min<sup>-1</sup>.

### 2.2.3 Espectrômetria de raios X por dispersão de energia (EDX)

A quantidade de potássio elementar foi avaliada num espectrômetro Shimadzu® EDX-720, utilizando o método quantitativo e empregando curva analítica de 3 a 50% em massa de potássio (K) numa matriz de carvão produzido a partir de celulose de alta pureza, Sigma-Aldrich® - 22183.

#### **2.2.4 Caracterização textural**

As propriedades texturais foram obtidas num equipamento (Micromeritics® ASAP 2020), por adsorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>), na faixa de pressão de  $10^{-6} < P/P_0 < 0,99$ . Antes das análises, as amostras foram desgaseificadas por 10 h a 350 °C em 4,0 μmHg de vácuo. A área superficial BET foi obtida pelo método multiponto, na faixa de  $0,05 < P/P_0 < 0,2$  e a área superficial de microporos foram calculadas utilizando a equação de Dubinin-Astakhov (DA). A organização da estrutura porosa foi avaliada utilizando o expoente da equação Dubinin-Astakhov (n), que indica o grau de heterogeneidade de um sistema microporoso, de modo que quanto menor a faixa de tamanho de microporos, mais homogênea é a distribuição, para adsorventes carbonáceos,  $n < 2$  é atribuído a distribuições de microporos heterogêneos. A distribuição dos tamanhos dos poros (PSD) foi calculada com base na teoria da densidade funcional não-local (NLDFT), para poros em forma de fenda.

#### **2.2.5. Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram coletados em um espectrômetro micro-Raman, Labram IHR550 (Horiba Jobin Yvon®) Raman Spectrometer, radiação do laser de 514 nm, modo de varredura de 100 a 3000 cm<sup>-1</sup>, resolução de 1 cm<sup>-1</sup> e 40 scans.

#### **2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As micrografias foram coletadas utilizando um equipamento SEM (Hitachi S-3400N® Microscópio Eletrônico de Varredura), com voltagem de aceleração de 10.0 kV e distância de foco entre 10 mm. A faixa de magnificação utilizada durante a análise foi de 5.000x. Antes de proceder as análises as amostras foram fixadas em fita de carbono e passaram por um processo de metalização com ouro, a fim de se obter uma boa condutividade elétrica superficial.

### 3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

A acetona (Sigma-Aldrich 99%) foi utilizada como molécula sonda de COV para este estudo. Os experimentos de adsorção foram realizados por TG, utilizando em um Analisador Térmico (Shimadzu® TG-50), à pressão atmosférica, utilizando o procedimento descrito [159]. Para remover a umidade e os gases adsorvidos, precedendo as análises, as amostras (~ 5 mg) foram aquecidas com uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 200 °C e permaneceram nesta temperatura por 20 min<sup>-1</sup>, sob fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>. Após o resfriamento dos experimentos à temperatura de (30-50 °C), o fluxo de N<sub>2</sub> foi reduzido para 50 mL min<sup>-1</sup> e 50 mL min<sup>-1</sup> de uma mistura gasosa contendo vapor de acetona (10,8-21,8 mmol L<sup>-1</sup>) em nitrogênio foi introduzido ao sistema, de modo que as experiências foram realizadas por 60 min, com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e um fluxo total de 100 mL min<sup>-1</sup>. O fluxo de gás contendo vapor de acetona foi fornecido por um saturador a uma temperatura fixa (20-40 °C) e a quantidade de vapor de acetona no fluxo foi determinada usando a equação de Antoine [168]. Testes em branco foram realizados antes de cada experimento, a fim de evitar artefatos e obter dados consistentes.

#### 3.1. REGENERAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

A reciclabilidade dos adsorventes de carbono foi avaliada durante 6 ciclos consecutivos de sorção, utilizando o mesmo procedimento descrito acima. Após cada etapa de adsorção, a temperatura foi aumentada para 150 °C, com uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e fluxo de N<sub>2</sub> de 100 mL min<sup>-1</sup> durante 15 minutos, para limpar a superfície antes do próximo ciclo de adsorção.

### 3.2 ESTUDOS CINÉTICOS

A cinética de adsorção de vapor de acetona foi estudada usando o modelo cinético de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. A taxa de pseudo-primeira ordem é geralmente descrita pela equação de Lagergren [169,170]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (02)$$

Enquanto o modelo de pseudo-segunda ordem é descrito pela equação de Ho-Mackay [171]:

$$q_t = \frac{t k_2 q_e^2}{1 + q_e t k_2} \quad (03)$$

Em que  $q_t$  e  $q_e$  representam a quantidade ( $\text{mg g}^{-1}$ ) de acetona adsorvida no tempo  $t$  (min) e equilíbrio, respectivamente.  $k_1$  é a constante de velocidade da pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $k_2$  é a constante da taxa de ordem de pseudo-segundo ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos usando um ajuste não linear.

Os efeitos da resistência à difusão intra-partícula foram investigados usando o modelo de Weber-Morris [172]:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (04)$$

em que  $k_i$  é a constante de taxa de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ).

Um gráfico de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  representa a constante de taxa de difusão intrapartícula e deve ser uma linha reta cuja inclinação forneça o valor da constante de difusão [173].

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

O material de partida ECM foi caracterizado por análises imediatas de acordo com as normas “ASTM”: D5832-98, E870-82 e E1755-01 e os resultados na Tabela 5, indicam alto conteúdo volátil e baixo teor de cinzas, como esperado para materiais lignocelulósicos comumente usados para a preparação de carvão ativado [154]. Elevados teores de cinzas foram relatadas para cascas de sementes de manga da variedade Uba [146], enquanto menores conteúdos de voláteis foram relatados para cascas de sementes de manga da variedade Saigon [174], em comparação com os dados encontrados aqui para a variedade Palmer. No entanto, tais conteúdos podem variar dentro da mesma espécie ou entre espécies diferentes, influenciados por vários fatores, como solo, clima e amostragem [153].

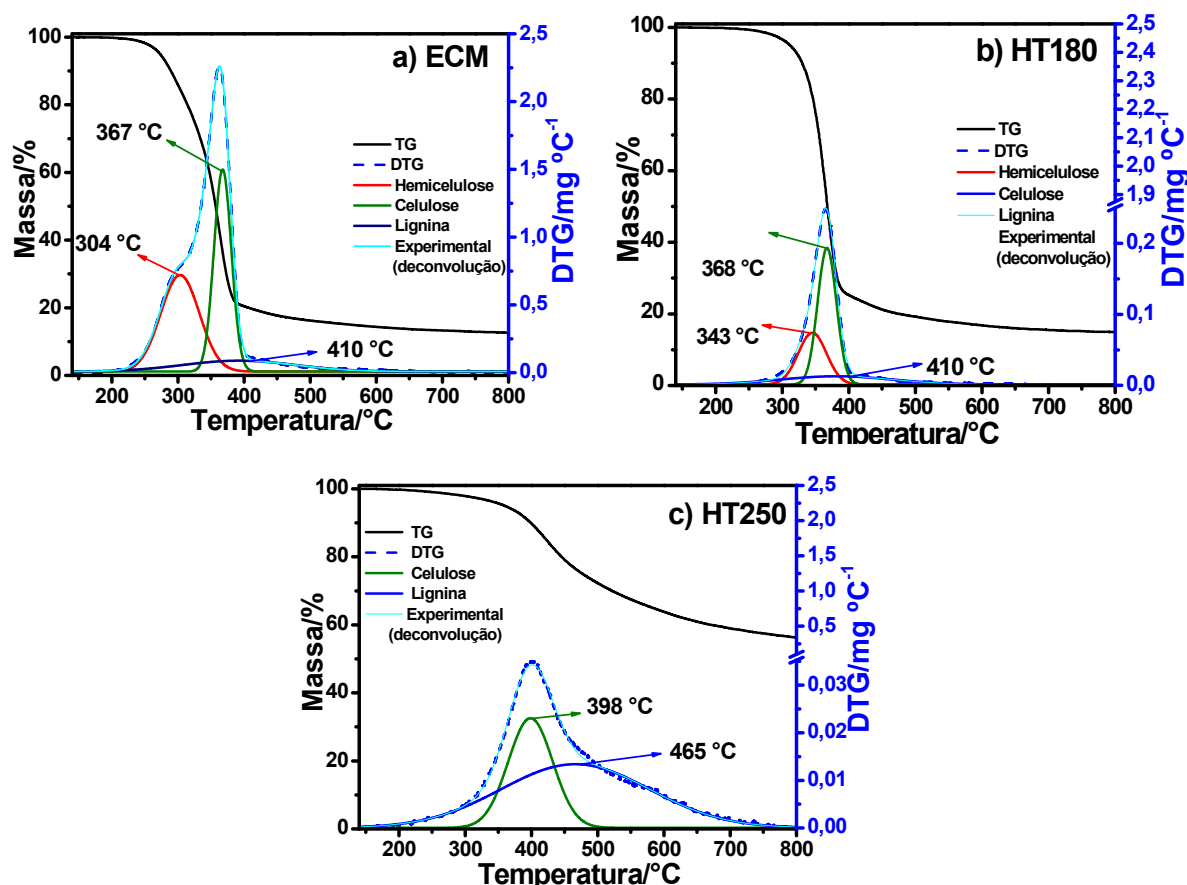
**Tabela 5.** Resultados das análises imediatas pelos métodos ASTM.

Amostra / Parâmetro (%)	ECM*	HT180*	HT250*
Voláteis	85,18	82,66	34,45
Carbono fixo	14,66	17,15	64,84
Cinzas	0,16	0,19	0,71
Hemicelulose	27,19	—	—
Celulose	39,56	—	—
Lignina	26,94	—	—
Extrativos	6,31	—	—

\*Base seca (%)

As análises das curvas TG-DTG (deconvoluídas), em base seca, do ECM mostraram um perfil típico de degradação térmica de biomassa lignocelulósica, Figura 21.a. Observam-se duas regiões com uma grande perda de massa na faixa de 200-400 °C, atribuída à degradação dos componentes voláteis do ECM levando à decomposição de 85% da amostra.

A degradação térmica da hemicelulose ocorre principalmente entre 220-315 °C e de celulose entre 315-400 °C, além da lenta decomposição da lignina entre 250- 500 °C, tem sido relatada por diversos pesquisadores [167, 175,176,139].



**Figura 21.** Análise TG-DTG e deconvolução da curva DTG: a) (ECM), b) HT180 and c) HT250. Condições: massa = 10 mg, razão de aquecimento = 10 °C min<sup>-1</sup>, vazão volumétrica N<sub>2</sub> = 100 mL min<sup>-1</sup>.

Assim, a evolução dos voláteis pode ser atribuída principalmente à degradação térmica da hemicelulose e celulose, além dos açúcares e gorduras residuais presentes no ECM. Por outro lado, também foi relatado que a decomposição da lignina é difícil e cerca de 40% da lignina permanece no resíduo da pirólise e que quase 20% da hemicelulose ainda permanecem no resíduo sólido mesmo após a pirólise a 900 °C [167]. Os resultados das análises imediatas, dos hidrochars produzidos pelo tratamento hidrotérmico do ECM a 180 e 250 °C por 5 h também são mostrados na Tabela 5. Os perfis das curvas TG-DTG dessas amostras são mostrados na Figura 21(b-c), de modo que o pico na faixa de 220 a 315 °C diminuiu progressivamente com

o tratamento hidrotérmico, sugerindo a intensa decomposição da hemicelulose. Em seguida, o resíduo de pirólise dos carvões correspondeu principalmente da celulose e lignina carbonizada e cinzas. Os dados evidenciaram a diminuição de voláteis e o aumento do teor de carbono nos hidrochars, produzindo precursores úteis para a preparação de carvões ativados.

#### 4.2 ANÁLISE TEXTURAL DOS CARVÕES ATIVADOS

As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> e as distribuições de tamanho de poro NLDFT dos carvões ativados preparados a 180 e 250 °C são mostradas na Figura 22 e as propriedades texturais derivadas são apresentadas na Tabela 6.

O expoente de Dubinin-Astakhov ( $n$ ) indica o grau de heterogeneidade de um sistema de microporos [177], de modo que quanto menor a faixa de tamanho de microporos, mais homogênea é a distribuição, para adsorventes carbonáceos,  $n < 2$  é atribuído a distribuições de microporos heterogêneos [178,130].

O valor do expoente DA foi menor para os carvões ativados derivados do HT250, ou seja,  $n \sim 1$  e, portanto, indicando que essas amostras apresentaram uma rede de microporos heterogênea. Na verdade, os carvões CA180 são principalmente microporosos, enquanto os carbonos CA250 apresentam microporos e mesoporos, com maiores volumes total e microporoso. Por outro lado, 73,3% dos poros em CA250K-3 estão distribuídos na faixa de microporos de 0,7-2,0 nm e 27,6% na faixa de mesoporo de 2-5nm, enquanto 40,7% dos poros em CA250-K1 são microporos na faixa de 0,7-2,0 nm e 59,3% na faixa de mesoporo de 2-50 nm.

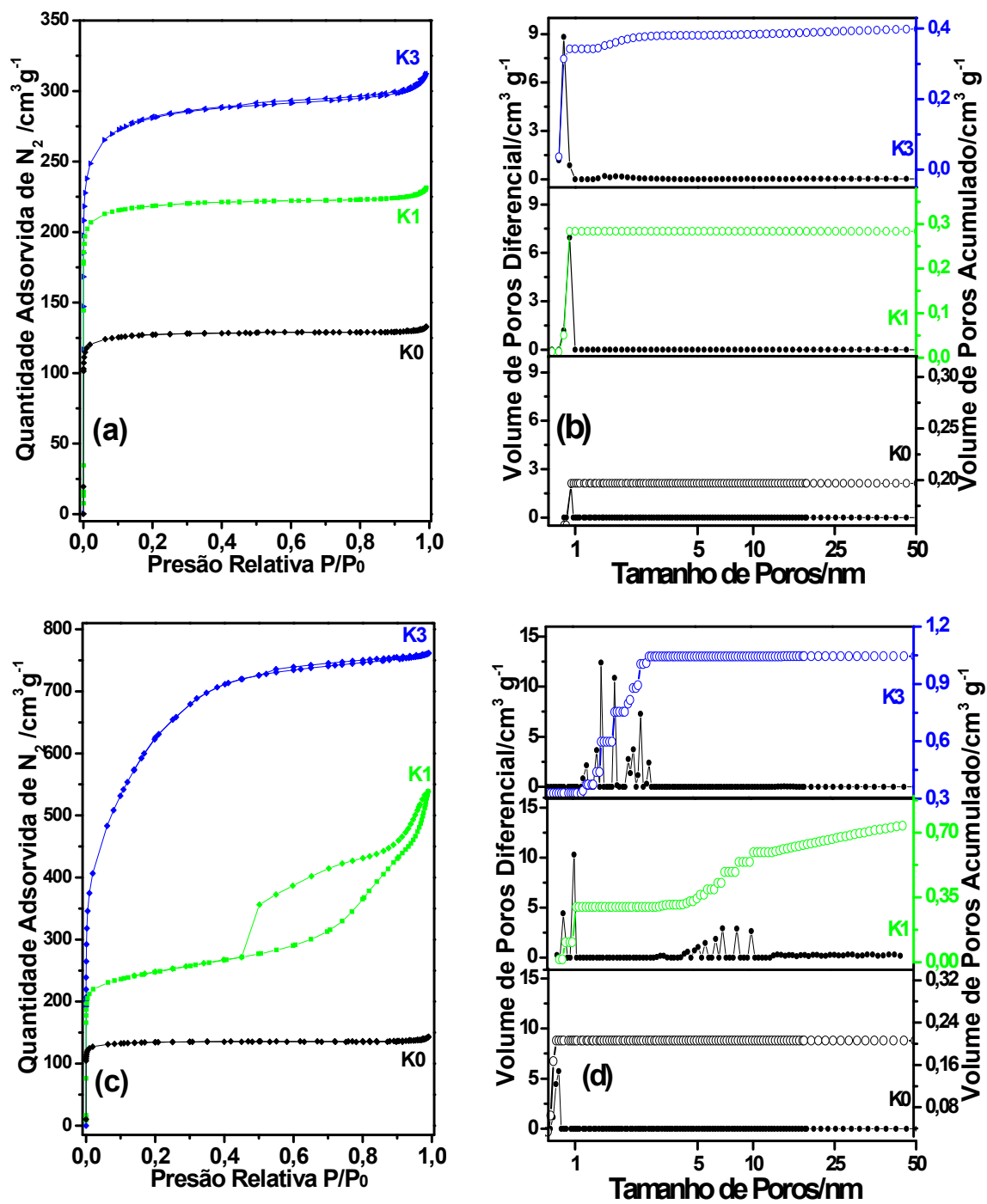


Figura 22. Isothermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196 °C, a) CA180 e c) CA250. Distribuição tamanho de poros b) CA180 e d) CA250.



**Tabela 6.** Propriedade textural e análise elementar dos materiais.

Carbonos	<sup>a</sup> S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<sup>b</sup> S <sub>mic</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<sup>c</sup> V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	<sup>d</sup> Volume de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )							<sup>e</sup> n	<sup>f</sup> C (%)	<sup>g</sup> Cinzas (%)	<sup>h</sup> K (%)	
				V <sub>Smic</sub> (0,7-1,0 nm)	V <sub>mic1</sub> (1,0-2,0 nm)	V <sub>total</sub> micro	V <sub>meso</sub>			V <sub>total</sub> meso					
				(2-5 nm)	(5-10 nm)	(10-50 nm)									
CA180	K0	449	644	0,2036	0,1967 100%	-	0,1967 100%	-	-	-	-	1,37	91,3	1,5	-
	K1	771	1024	0,3535	0,2834 100%	-	0,2834 100%	-	-	-	-	1,61	94,3	2,1	0,17
	K3	994	1186	0,4776	0,3423 86,0%	0,0276 6,9%	0,3699 92,9%	0,0105 2,6%	0,0032 0,8%	0,0144 3,7%	0,0281 7,1%	1,45	90,7	5,5	0,40
CA250	K0	474	667	0,2176	0,2061 100%	-	0,2061 100%	-	-	-	-	1,44	94,0	1,6	-
	K1	870	1223	0,8062	0,1084 14,7%	0,1920 26,0%	0,3004 40,7%	0,0436 5,9%	0,1998 27,0%	0,1952 26,4%	0,4386 59,3%	1,0	95,5	2,2	0,45
	K3	2218	2336	1,1755	0,3283 31,4%	0,4273 40,9%	0,7556 72,3%	0,2883 27,6%		0,0021 0,2%	0,2904 27,8%	1,0	92,5	3,2	0,28

<sup>a</sup> S<sub>BET</sub>, área superficial calculada pela equação de BET na pressão P/P0 = 0,05-0,2.

<sup>b</sup> S<sub>mic</sub>, área superficial de microporos calculada por pelo método Dubinin-Astakhov.

<sup>c</sup> V<sub>total</sub>, volume total poros estimado pela quantidade adsorvida na pressão P/P0 = 0,99.

<sup>d</sup> Distribuição de volume de poros calculada pelo método NLDFT utilizando o modelo de poros em fenda.

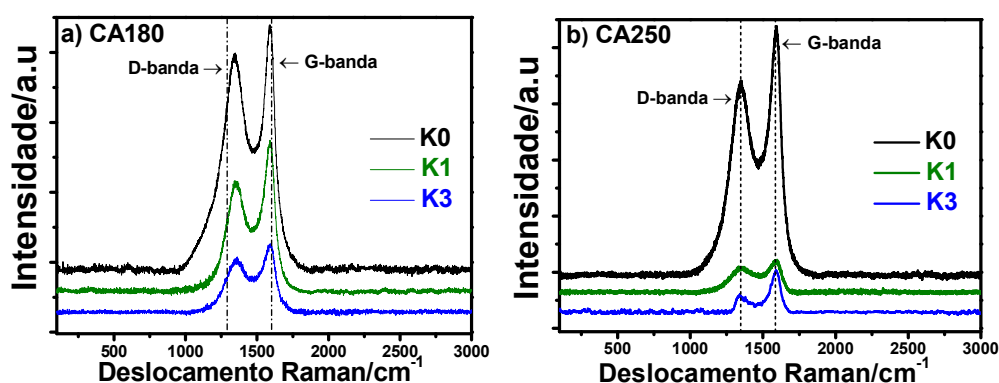
<sup>e</sup> Expoente da equação de Dubinin - Astakhov.

<sup>f</sup> Teor de carbono fixo (% base seca), obtido por análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio.

<sup>g</sup> Teor de cinzas (% base seca), obtido por análise termogravimétrica em atmosfera de ar.

<sup>h</sup> Teor de potássio (%) nos carvões ativados, por EDX.

Os espectros Raman de primeira ordem dos carvões ativados obtidos são mostrados na Figura 23. A banda-D ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) é atribuída à presença de estruturas carbônicas amorfas e a banda-G ( $\sim 1587 \text{ cm}^{-1}$ ) está relacionada ao estiramento da ligação carbono-carbono em estruturas organizadas, como o grafeno. Assim, a razão entre as intensidades das bandas ID e IG indica o grau de grafitação da estrutura carbonácea, de modo que o grau de grafitação é maior quando o  $I_D/I_G$  se aproximam de zero (Belin e Epron, 2005) [179]. As intensidades das bandas ID e IG foram determinadas a partir da Figura 23(a-b) e as razões calculadas são apresentadas na Tabela 7. Em geral, as razões  $I_D/I_G$  diminuíram com o aumento da temperatura de tratamento hidrotérmico e do teor de K da solução de ativação. Assim, as razões  $I_D/I_G$  na faixa de 0,73 – 0,88 indicam que os carvões ativados apresentam baixos graus de grafitação, com exceção do CA250-K3  $I_D/I_G = 0,42$ . Portanto, embora o valor do expoente DA indicasse que tanto o CA250-K1 como o CA250-K3 tivessem uma estrutura microporosa altamente heterogênea, o menor valor de  $I_D/I_G$  sugeriu que o CA250-K3 apresentasse um nível de grafitação mais alto que o CA250-K1.



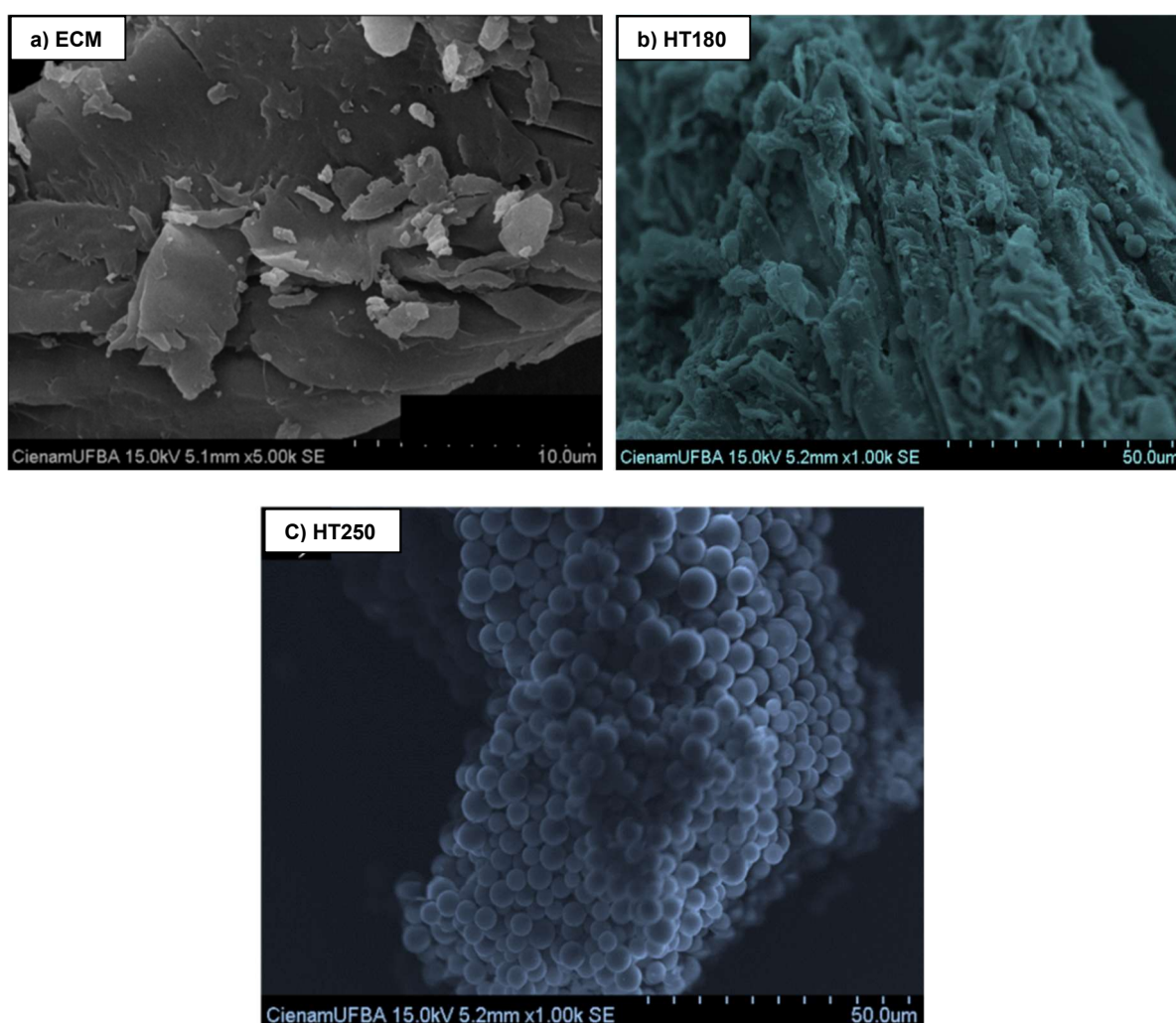
**Figura 23.** Espectros Raman de primeira ordem dos carvões ativados: a) CA180 e b) CA250.

**Tabela 7.** Intensidades das bandas D e G obtidas a partir dos espectros Raman de primeira ordem mostrados na Figura 23.

Carbonos	Intensidade/u.a.		$I_D/I_G$	
	Banda-D / $\text{cm}^{-1}$	Banda-G / $\text{cm}^{-1}$		
CA180	K0	153,15	173,15	0,88
	K1	77,93	106,89	0,73
	K3	20,53	24,33	0,84
CA250	K0	173,08	221,93	0,78
	K1	22,95	28,85	0,79
	K3	15,51	37,02	0,42

A fim de investigar a influência dos tratamentos térmicos na morfologia dos carvões ativados, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e suas morfologias são apresentadas separadamente nas figuras 24 e 25.

O ECM (Figura 24.a) apresentou uma superfície lisa ou ligeiramente rugosa, freqüentemente observada em materiais lignocelulósicos [154]. Por outro lado, os materiais tratados hidrotérmicamente apresentaram diferentes morfologias, com desenvolvimento de esferas de carbono e isso foi substancial a altas temperaturas, Figura 24(b-c).

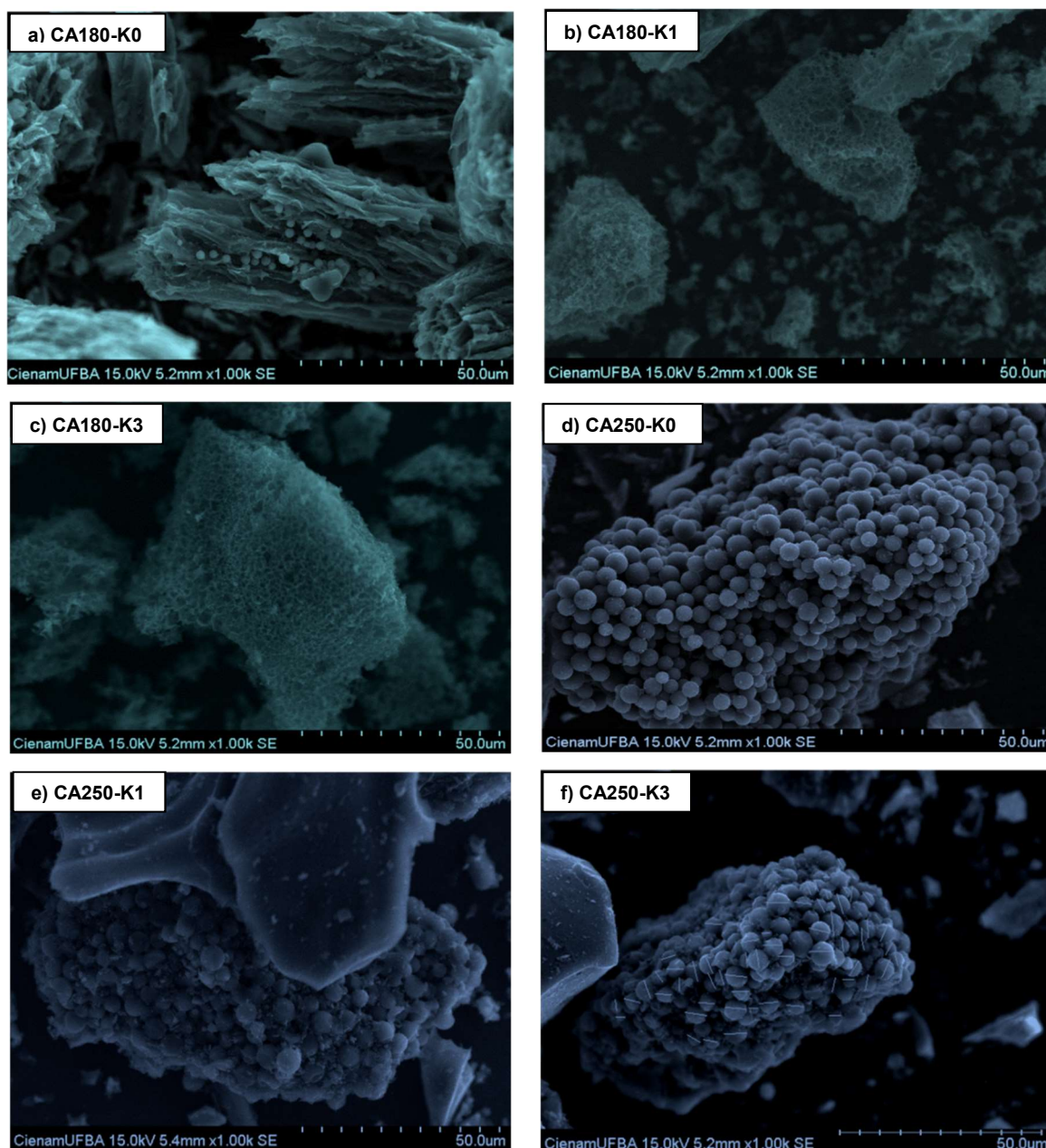


**Figura 24.** Micrografias MEV dos materiais: a) ECM, b) HT180 e c) HT250.

Foi proposto que as esferas de carbono são formadas a partir de açúcares, nomeadamente xilose e frutose, por desidratação em compostos furânicos que se

auto-decompõem em ácidos orgânicos que produzem então esferas de carbono por condensação e polimerização [180,157]. As esferas assim formadas têm um núcleo hidrofóbico e uma superfície hidrofílica, suportando um grande número de grupos funcionais oxigenados.

As micrografias dos carvões ativados derivados dos hidrochars preparados a 180-250 °C são apresentadas na Figura 25.



**Figura 25.** Micrografias MEV dos materiais: a) CA180-K0, b) CA180-K1, c) CA180-K3, d) CA250-K0, e) CA250-K1 e f) CA250-K3.

De acordo com a Figura 25, observa-se claramente o efeito do processo de ativação com KOH a 600 °C. Neste caso, as esferas de carbono presentes no hidrochar HT180 são progressivamente distorcidas durante o tratamento térmico, dando origem a uma estrutura porosa que é aumentada pela ativação química de KOH, Figura 25(a-c). Por outro lado, Figura 25(d-f), a morfologia das esferas de carbonos formadas no hidrochar HT250 são praticamente preservadas nos carvões ativados, apesar da temperatura e do tratamento químico, com diâmetro médio de 4,06-4,70  $\mu\text{m}$ , e são apresentadas nos histogramas, Figura 26.

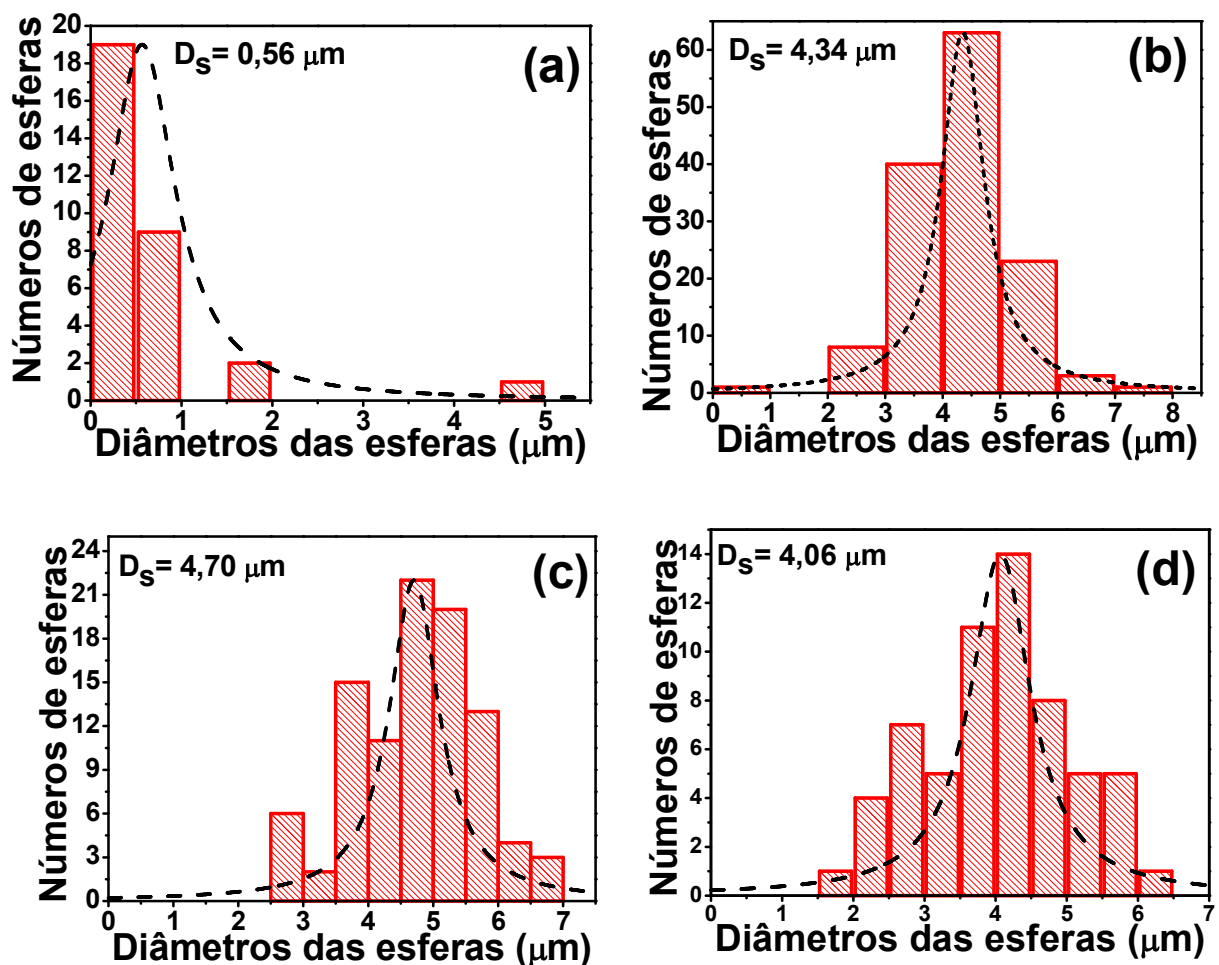
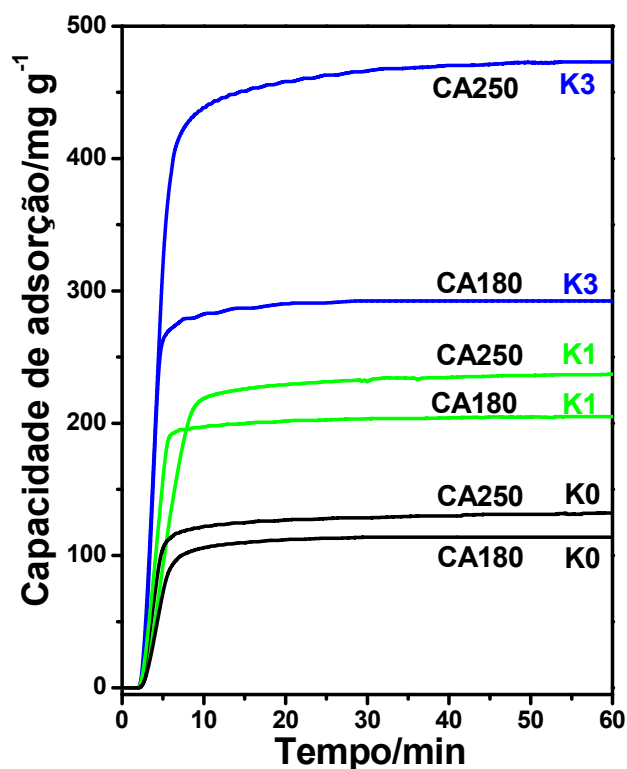


Figura 26. Histogramas das esferas de carbono a partir das micrografias de MEV: a) CA180-K0, b) CA250-K0, c) CA250-K1 e d) CA250-K3.

### 4.3 ADSORÇÃO DE VAPOR DE ACETONA

A adsorção de vapor de acetona pelos carvões ativados a 30 °C é mostrada na Figura 27.

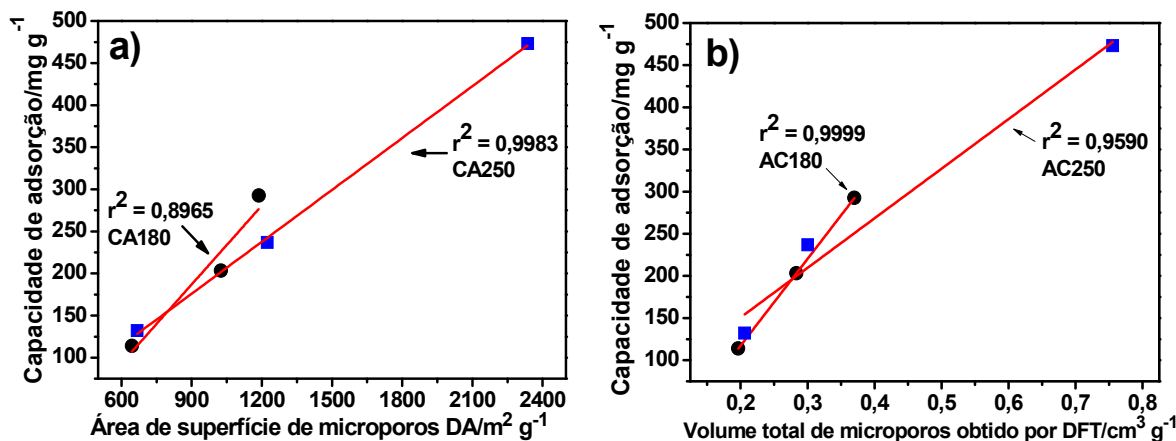


**Figura 27.** Adsorção de vapor de acetona nos carvões ativados. Condições: T = 30 °C, F = 15,0 mmol L<sup>-1</sup> de acetona (v) em N<sub>2</sub>.

Em geral, a maior capacidade de adsorção foi obtida com os carvões ativados com KOH/HT = 3, derivados do hidrochar preparado a 180 e 250 °C. Em ambos os casos, a ativação química com KOH proporcionou maior área superficial e porosidade que favoreceram a adsorção de vapor de acetona de modo que os valores obtidos aqui para CA180 (293 mg g<sup>-1</sup>) e CA250 (472 mg g<sup>-1</sup>) são superiores quando comparados aos carvões ativados derivados de resíduos de biomassa relatados na literatura, Tabela 8.

Desse modo, entende-se que as capacidades de adsorção dos carvões ativados derivados dos hidrochars HT180 e HT250 estão intimamente relacionadas às suas áreas de superfície microporosa ( $S_{mic}$ ) de Dubinin-Ashtakov (DA) e ao seu volume total de poros, calculado pelo NLDFT (Tabela 6), como mostrado Figura 28.

Apesar disso, os expoentes de DA obtidos para ambos os grupos de amostras são  $n < 2$ , indicando que eles apresentam estruturas microporosas heterogêneas [130,181,182] e esta constatação é ainda corroborada com as razões ID/IG obtidas a partir dos espectros Raman apresentados na Tabela 7.



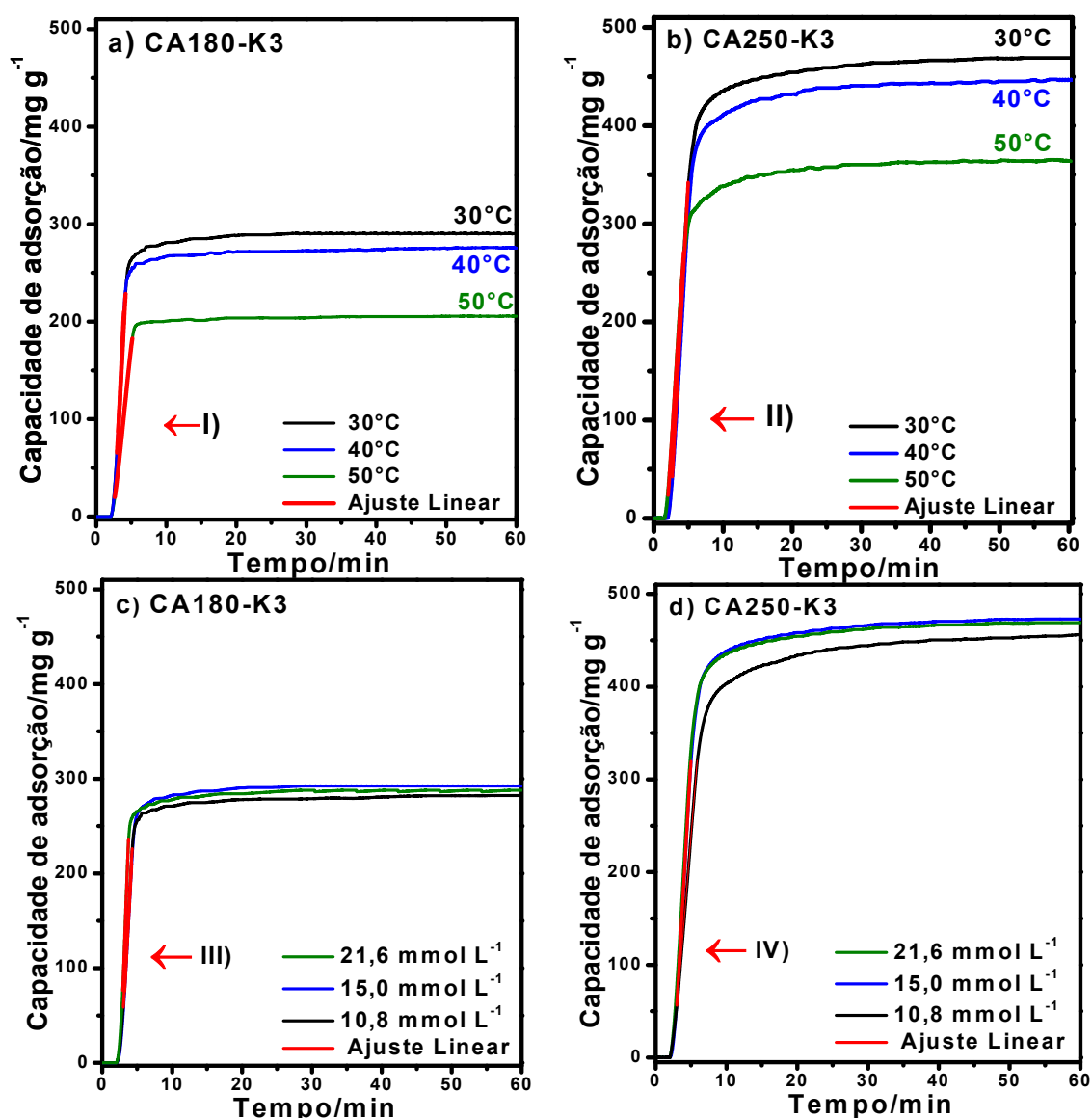
**Figura 28.** Correlação da capacidade de adsorção a 30 °C e 15,0 mmol L<sup>-1</sup> de acetona na fase de vapor com às propriedades texturais dos carvões ativados: a) superfície de microporos DA e b) volume total de microporos por NLDFT.

**Tabela 8.** Capacidade de adsorção de vapor de acetona em diversos carvões ativados apresentados na literatura em condições semelhantes.

Carbono/ precursor	Método de análise	Agente ativante	Adsorção de acetona ~1 bar (mg g <sup>-1</sup> )	Refs.
CA Comercial	GC	-	312,5 (10 °C)	[183]
CA Comercial	GC	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	563,2 (10 °C)	[184]
CA Comercial	GC	MgO	433,0 (25 °C)	[185]
CA Comercial	TG	-	293,8 (20 °C)	[185]
Fibras	TG	-	550,0 (22 °C)	[186]
CA Casca de Madeira	TG	KOH	217,0 (25 °C)	[187]
Bagaço de cana de açúcar	TG	-	91,1 (20 °C)	[188]
Casca de caroços de manga	TG	KOH	472,0 (30 °C) 446,0 (40 °C)	Em estudo

Como esperado, a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da temperatura, como mostrado na Figura 29(a-b), e isso pode ser confirmado pela diminuição da constante da taxa aparente com a temperatura de adsorção

apresentada na Tabela 9. Por outro lado, a influência da concentração de acetona no fluxo de gás é apresentada na Figura 29(c-d) indicando que, a uma temperatura fixa (30 °C), a capacidade de adsorção é quase constante, dentro do erro experimental de 5%, Figura 30(a-b). Apesar disso, a inclinação das curvas de adsorção com o aumento da concentração de acetona na reação sugeriu que a taxa de adsorção pode ser afetada pela transferência de massa, de forma que não houve aumento significativo da taxa quando a concentração de acetona na alimentação do gás foi superior a 15,0 mmol L<sup>-1</sup> e este efeito foi mais evidente para o CA250-K3.

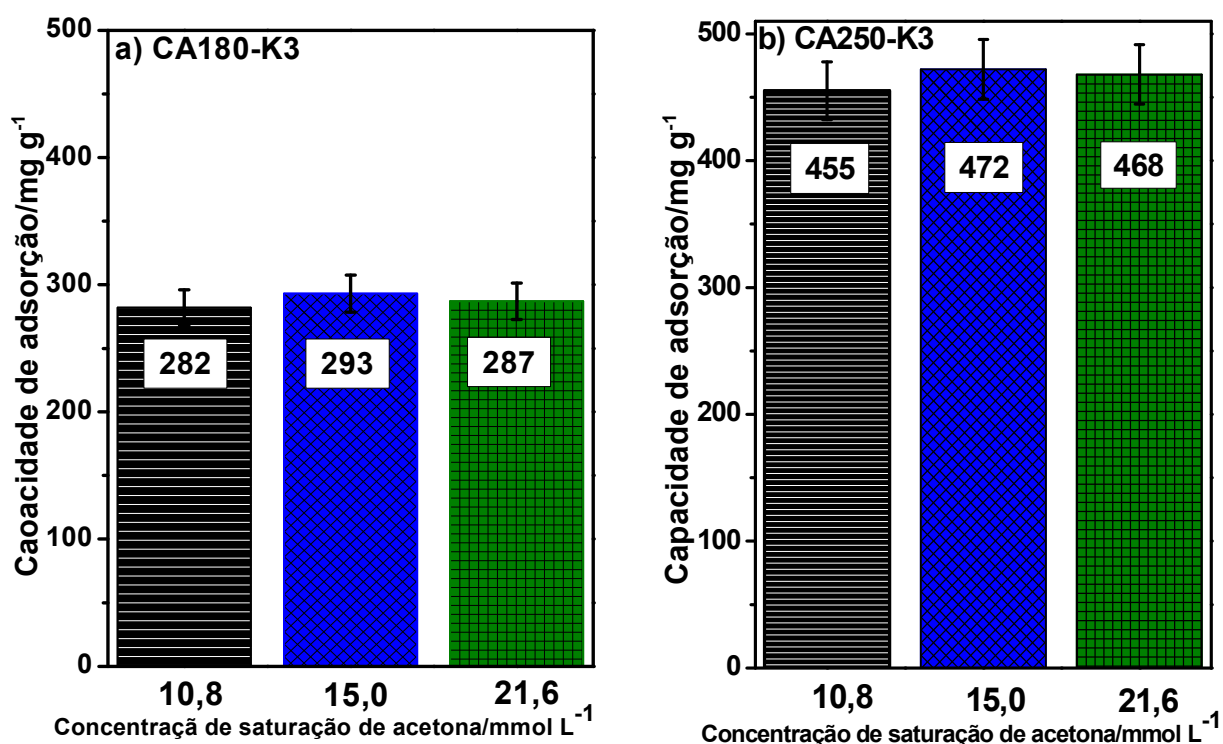


**Figura 29.** Adsorção de vapor de acetona: a) CA180-K3 e b) CA250-K3. Condições: T = 30, 40 e 50 °C, F = 15,0 mmol L<sup>-1</sup> de acetona (v) em N<sub>2</sub>. c) CA180-K3 e d) CA250-K3 em T = 30 °C, F = 10,8, 15,0 e 21,6 mmol L<sup>-1</sup> de acetona (v) em N<sub>2</sub>. Regiões usadas para obter a constante cinética aparente da taxa de adsorção usando o ajuste linear (I, II, III e IV).



**Tabela 9.** Constante aparente da taxa de adsorção de acetona na fase vapor variando a isoterma de adsorção ou a concentração de saturação da acetona.

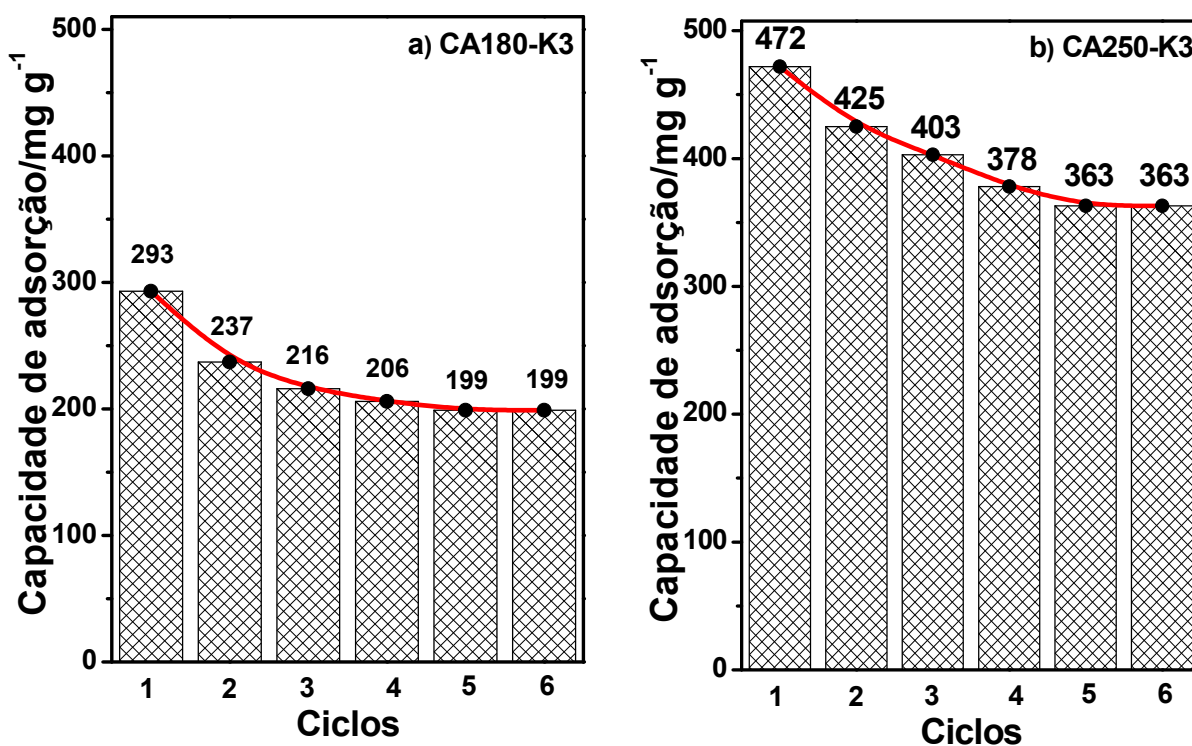
Amostra	Parâmetros	$k'$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$a$ $y = a + k'x$	$r^2$
CA180-K3	30 °C	150,5870	-383,5304	0,9997
	40 °C	135,1551	-336,3685	0,9996
	50 °C	66,9936	-159,9208	0,9995
	10,8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	132,51	-339,04	0,9995
	15,0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	134,38	-356,18	0,9997
	21,6 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	158,43	-371,73	0,9992
CA250-K3	30 °C	129,3332	-300,3245	0,9994
	40 °C	119,0687	-281,1437	0,9996
	50 °C	110,9853	-205,8509	0,9987
	10,8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	95,86	-239,48	0,9998
	15,0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	131,50	-335,83	0,9996
	21,6 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	133,16	-321,83	0,9998



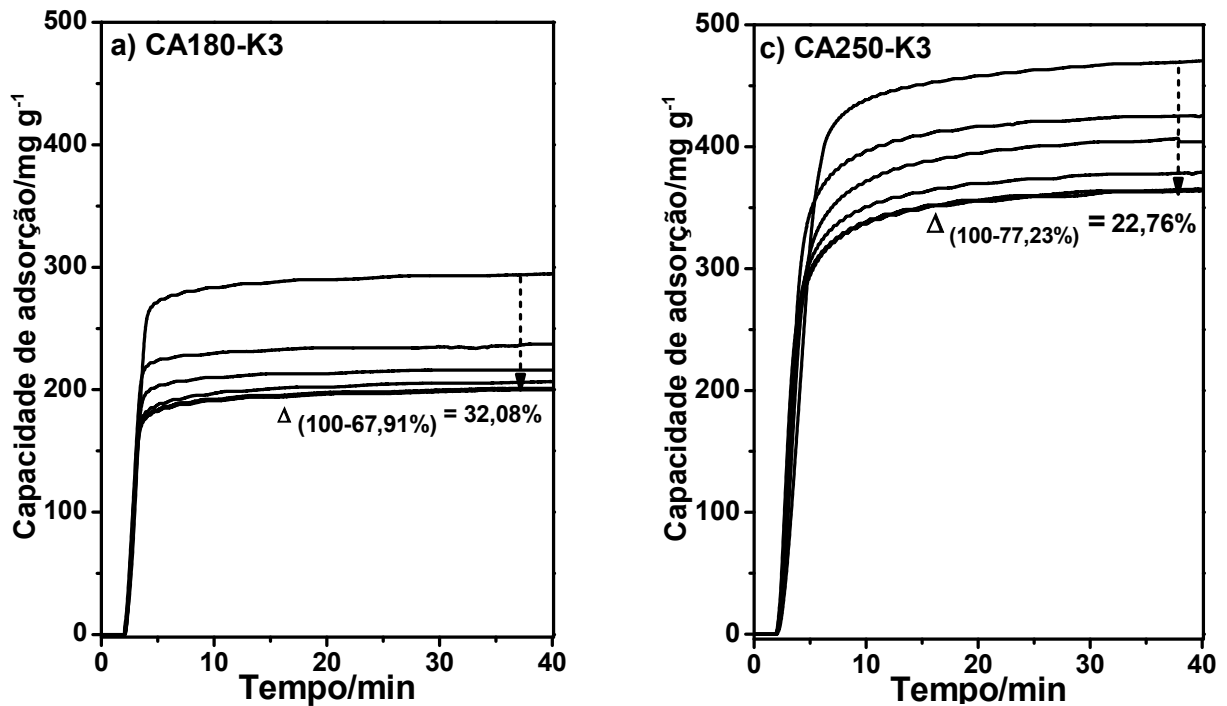
**Figura 30.** Adsorção de vapor de acetona no carvão selecionado (K3). Adsorção em diferentes concentrações de vapor de acetona saturadas, 10,8, 15,0 e 21,6  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , utilizando isoterma com temperatura de 30 °C: a) CA180-K3 e b) CA250-K3.

#### 4 CICLO DE REGENERAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Para ser útil, um adsorvente deve ser reciclável e os dados apresentados na Figura 31 e Figura 32 indicam que os carbonos CA180-K3 e CA250-K3 atingem capacidades de adsorção estáveis após 4 ciclos, a 30 °C. Conseqüentemente, as capacidades de adsorção diminuíram gradualmente após cada um dos 4 ciclos iniciais e então alcançaram uma capacidade estável de 199 e 363 mg g<sup>-1</sup>, correspondendo ao declínio de 32,1 e 22,8% das capacidades iniciais de adsorção de vapor de acetona pelas amostras CA180-K3 e CA250-K3, respectivamente.



**Figura 31.** Capacidade de adsorção de vapor de acetona por ciclo de adsorção/dessorção. Condições: F = 10,8 mmol L<sup>-1</sup> de acetona (v) em N<sub>2</sub>, adsorção a 30 °C e dessorção a 150 °C. a) CA180-K3 e b) CA250-K3.



**Figura 32.** Ciclos de adsorção de acetona na fase de vapor (15,0 mmol L<sup>-1</sup>). a) CA180-K3 e b) CA250-K3. Condições: adsorção a 30 °C e dessorção a 150 °C.

#### 4.1 ESTUDOS CINÉTICOS

Os dados cinéticos da adsorção de vapor de acetona nos carvões ativados derivados dos hidrochars preparados em 180 (CA180-K3) e 250 °C (CA250-K3) são mostrados na Figura 33 e na Tabela 10, para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Na faixa de 30–50 °C e com base nos valores de  $r^2$ , o modelo de pseudo-primeira ordem pareceu se adequar melhor aos dados experimentais, especialmente durante os estágios finais de adsorção. O modelo de pseudo-primeira ordem tem sido utilizado com sucesso para descrever adsorção física reversível, como a de CO<sub>2</sub> em adsorventes sólidos [189]. Usando procedimentos experimentais similares, Zhang et al. (2017) [188] relataram que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta aos dados de adsorção de acetona em biocarvão um pouco melhor que o modelo de pseudo-primeira ordem. No entanto, as capacidades de adsorção e as propriedades texturais destes biochars foram amplamente diferentes daquelas aqui relatadas e um mecanismo de partição-adsorção foi proposto pelos autores.

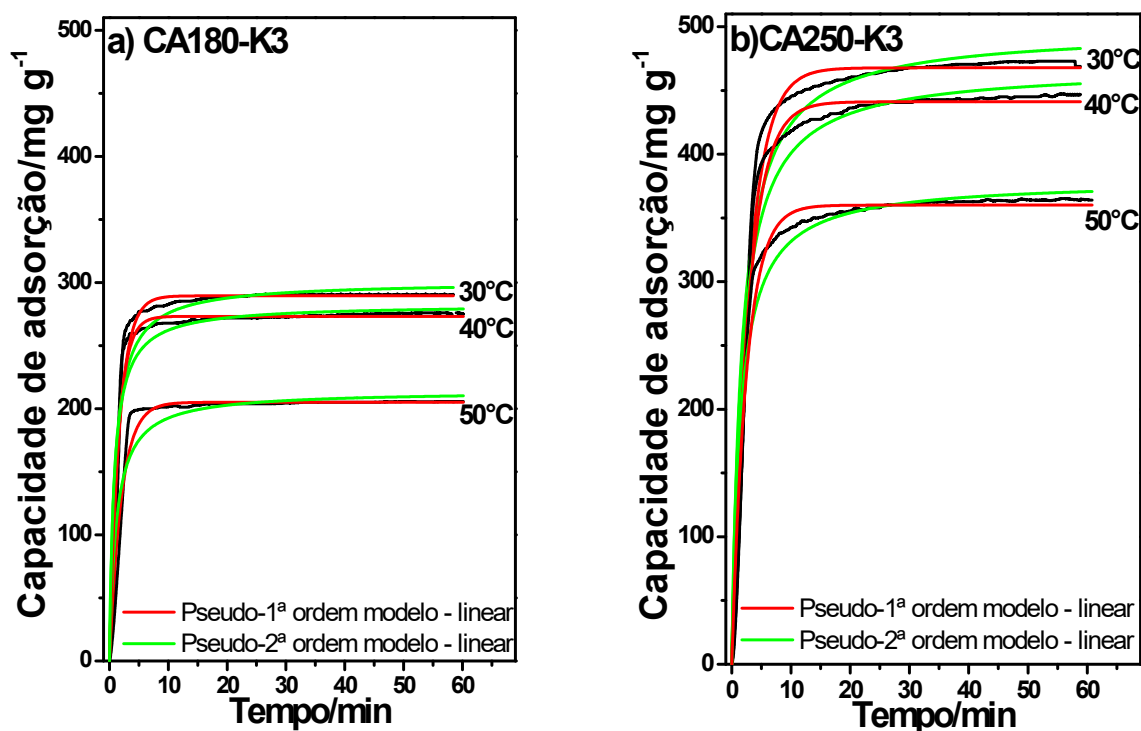
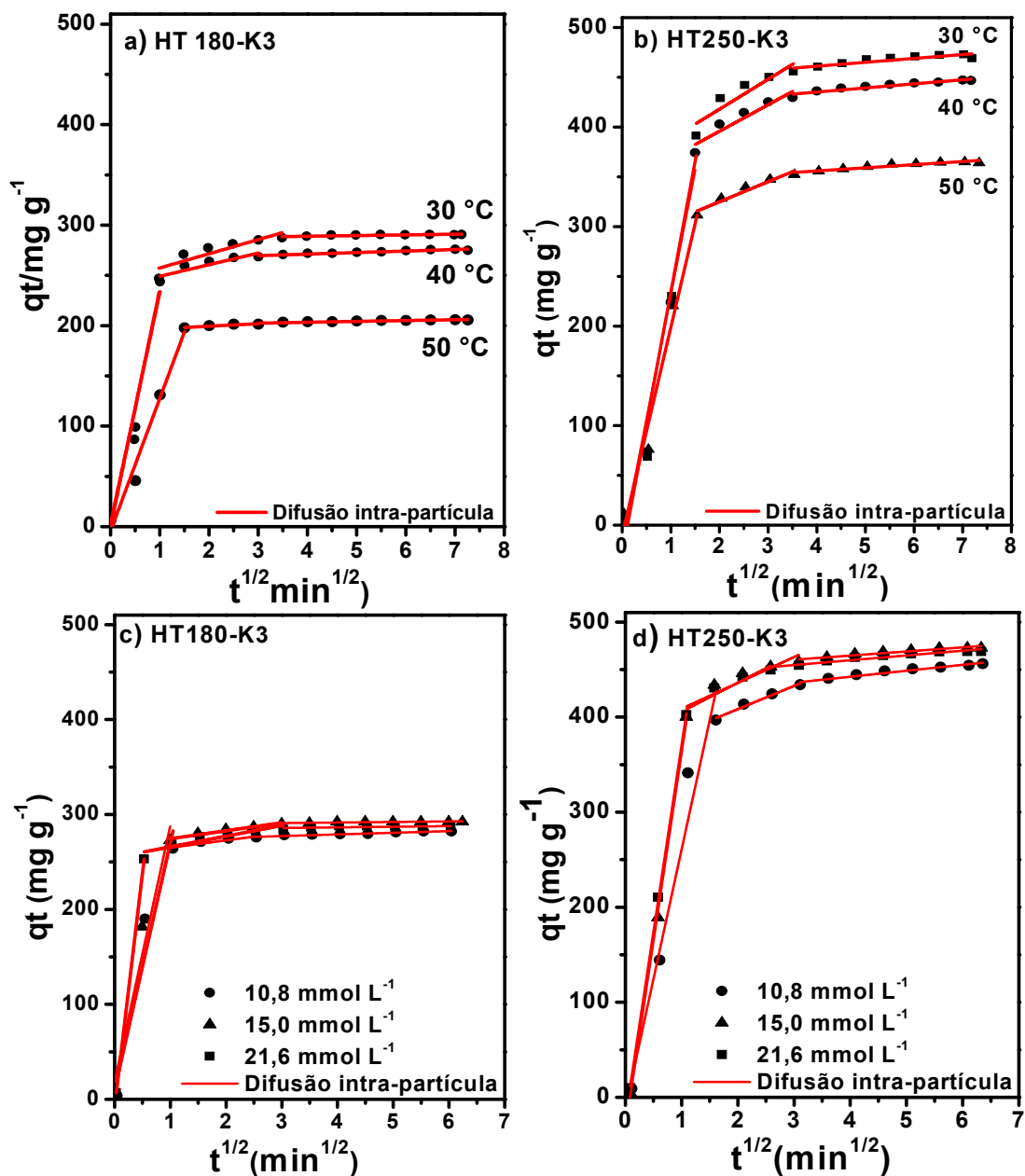


Figura 33. Ajuste não linear das curvas de adsorção variando a temperatura de adsorção: a) CA180-K3 e b) CA250-K3.

Tabela 10. Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste não linear das curvas de adsorção variando a temperatura.

CA	Temp. (°C)	Modelo cinético					
		Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$r^2$	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	$r^2$
CA180 K3	30	289,47	0,5979	0,958	300,76	0,00366	0,880
	40	273,22	0,6853	0,955	283,64	0,00454	0,877
	50	205,09	0,4923	0,950	241,11	0,00417	0,854
CA250 K3	30	467,76	0,3492	0,977	497,18	0,00116	0,912
	40	441,15	0,3562	0,969	468,29	0,00127	0,918
	50	360,01	0,4024	0,972	379,62	0,00182	0,929

O mecanismo de adsorção foi investigado usando o modelo de difusão intra-partícula plotando  $qt$  vs.  $t^{1/2}$  (Eq.03), como mostrado na Figura 34.



**Figura 34.** Modelo cinético de difusão intra-partícula: (a, b), estudos variando a temperatura dos estudos de adsorção de vapor de acetona, (c, d) variando a concentração de acetona.

A constante de difusão  $C \neq 0$  (Tabela 11) indicou que o processo de adsorção de vapor de acetona é complexo e a multi-linearidade nos gráficos  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$  indicou que tanto a difusão intra-partícula como a difusão externa (a difusão da camada limite) pode controlar o processo [190]. Um terceiro passo também presente em algumas parcelas é geralmente atribuído, a um equilíbrio muito rápido na superfície externa do

adsorvente que pode não representar o passo determinante da taxa na adsorção de compostos orgânicos/inorgânicos [191,192,191]. Por conseguinte, o primeiro passo (I) pode ser atribuído ao transporte de acetona para a superfície externa do carbono; o segundo passo (II) é o transporte de acetona dentro da estrutura micro/mesoporosa do adsorvente de carbono, além de alguma adsorção na superfície externa e o terceiro passo (III) é o rápido equilíbrio de adsorção do vapor de acetona na superfície externa. Os valores das constantes da taxa de difusão (Tabela 11) mostram que, em geral,  $k_I \gg k_{II} \gg k_{III}$ , indicando que tanto a difusão externa quanto a intrapartícula afetaram o vapor de adsorção de acetona nos carvões ativados por CA180-K3 e CA250-K3. No entanto, como  $k_I \gg k_{II}$  em qualquer temperatura e concentração de vapor de acetona, a difusão externa foi rápida e a difusão intra-partícula foi mais relevante para o controle global da taxa de adsorção [184,194].

A diminuição do valor da constante C e a diminuição da taxa de difusão constante com o aumento da temperatura de adsorção na etapa II pode ser racionalizada pela natureza exotérmica da adsorção [194]. Por outro lado, o aumento do valor da constante C com o aumento da concentração de acetona no fluxo indicou o aumento da espessura da camada limite [195].

O transporte externo é geralmente designado como a etapa de limitação da taxa em sistemas com baixa mistura, enquanto o transporte intrapartículas é geralmente atribuído a sistemas que apresentam alta concentração de adsorvente; grandes partículas de adsorvente micro-mesoporoso; baixa afinidade adsorvente-adsorvente e boa mistura [191]. Durante as experiências relatadas aqui, uma mistura pobre pode ser concebível para a célula TG usada como reator de adsorção, enquanto alta concentração de adsorbato e grandes partículas adsorventes também foram usadas. Portanto, apesar da contribuição do transporte externo (etapa I), o transporte intrapartículas pode ter controlado a taxa global de remoção de acetona sobre os carvões ativados preparados a partir de cascas de sementes de manga. Esta última suposição é ainda corroborada pelos dados apresentados na Figura 28, mostrando que a capacidade de adsorção de vapor de acetona está fortemente correlacionada com a área de superfície de microporos DA e com o volume microporoso dos carvões ativados preparados a partir de cascas de sementes de manga.

**Tabela 11.** Parâmetros do modelo de difusão intra-partícula.

Modelo de difusão intra-partícula					
CA	Parâmetros	Equação $q_t = K_i t^{\frac{1}{2}} + C$			
		Etapa	$k_i$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	C	$r^2$
CA180-K3	30 °C	a	266,99	8,73	0,9314
		b	8,42	265,72	0,9400
		c	1,60	285,40	0,8367
	40 °C	a	229,72	3,17	0,9565
		b	8,12	247,44	0,9999
		c	1,35	265,95	0,9698
	50 °C	a	131,89	2,40	0,9762
		b	2,44	194,53	0,7622
		c	0,86	199,88	0,8362
	10,8 mmol L <sup>-1</sup>	a	260,29	5,54	0,8882
		b	4,72	263,91	0,9210
		c	0,80	275,67	0,9716
15,0 mmol L <sup>-1</sup>	a	266,99	8,73	0,9314	
	b	8,42	265,72	0,9400	
	c	1,60	285,40	0,8367	
21,6 mmol L <sup>-1</sup>	a	492,27	17,79	0,9999	
	b	11,28	255,62	0,7626	
CA250-K3	30 °C	a	322,85	65,33	0,9999
		b	30,01	373,34	0,8024
		c	5,17	443,29	0,9352
	40 °C	a	300,78	44,75	0,9999
		b	18,17	375,39	0,9501
		c	3,95	422,40	0,9816
	50 °C	a	208,92	23,20	0,9715
		b	16,02	299,77	0,9498
		c	3,24	344,37	0,9458
	10,8 mmol L <sup>-1</sup>	a	272,14	27,78	0,9430
		b	24,38	363,13	0,9742
		c	4,84	426,05	0,9631
15,0 mmol L <sup>-1</sup>	a	322,85	65,33	0,9999	
	b	30,01	373,34	0,8024	
	c	5,17	443,29	0,9352	
21,6 mmol L <sup>-1</sup>	a	392,31	89,98	0,9999	
	b	39,59	373,57	0,8889	
		c	5,44	440,62	0,9417

## 5 CONCLUSÕES

A remoção eficiente de vapor de acetona foi obtida sobre os carvões ativados preparados a partir do endocarpo de caroços de manga tratadas hidrotermicamente. Os hidrochars preparados a 180 e 250 °C, por 5 h, apresentaram morfologia esférica, mas esta morfologia foi preservada após a ativação do HT250 °C com KOH a 600 °C. Os carvões ativados apresentaram baixo nível de grafitização e estrutura microporosa altamente heterogênea. Maiores capacidades de adsorção foram obtidas com os carvões ativados com KOH/HT= 3 e os derivados do HT250 °C em geral apresentaram maior capacidade de adsorção do que os derivados do HT180 °C. Esses resultados foram relacionados às propriedades texturais, ou seja, a área de superfície microporosa de DA e o volume microporoso dos carvões ativados. A adsorção seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem e a taxa global foi aparentemente controlada pela difusão intra-partícula na estrutura microporosa dos carvões com alguma contribuição de transferência de massa externa. A capacidade de adsorção dos carvões ativados declinou progressivamente após 4 ciclos e, em seguida, alcançou alta estabilidade e capacidades em torno de 199 mg g<sup>-1</sup> (CA180-K3) e 363 mg g<sup>-1</sup> (CA250-K3), comparáveis ou superiores aos valores relatados na literatura.



# CAPÍTULO IV

## 1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A biomassa avaliada nesta pesquisa demonstrou uma grande potencialidade de aproveitamento para produção de carvão, valorizando este material que é praticamente descartado.

A biomassa ECM apresentou excelentes resultados como precursor na formação da estrutura carbonácea, tanto na rota térmica quanto na rota hidrotérmica. Sendo a segunda rota muito promissora devido à eliminação de etapas durante o processo e de baixo custo.

A distribuição de tamanho de poros avaliada pela teoria da densidade funcional, juntamente com a avaliação da homogeneidade da distribuição de poros pelo coeficiente da equação de Dubinin-Astakhov e o caráter básico da superfície dos carvões, foi fundamental para o entendimento dos parâmetros estudados.

Os resultados mostraram que elevados valores de adsorção de CO<sub>2</sub> e COV sobre estruturas carbonáceas oriundas de biomassa lignocelulósicas são obtidos sobre estruturas amorfas, com um elevado volume de poros numa faixa de microporos e uma distribuição essencialmente homogênea de poros.

A adsorção por TSA, estudada nesse trabalho, apresenta-se muito eficiente para avaliar o potencial de adsorção de COV nos carvões produzidos, sendo esta metodologia utilizada industrialmente. Porém, a facilidade e versatilidade do uso da análise térmica proporcionaram estudos mais detalhados de adsorção, podendo avaliar a variação da concentração em diferentes temperaturas na adsorção.

## 2 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- a. Encontra-se em fase final, a redação de um artigo, utilizando carvões ativados preparados em diferentes rotas: **1 etapa, 2 etapas** e por tratamento **tratamento hidrotérmico** na adsorção de 5 moléculas de COVs: **acetona, N-hexano, clorofórmio, acetato de etila e ciclohexano.**
  
- b. Outro artigo encontra-se em fase de aplicação, carvões ativados foram produzidos hidrotermicamente utilizando  $ZnCl_2$  como agente ativante, sendo aplicado na eletroquímica no armazenamento de energia (capacitores). Os materiais obtidos mostraram elevadas capacidades de armazenamento de energia, foto este, relacionados com suas elevadas áreas superficiais variando entre ( $3220$  a  $3400\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) e distribuição de poros mais heterogênea.

## REFERÊNCIAS

- [1] YAMASAKI, A. An Overview of CO<sub>2</sub> Mitigation Options for Global Warming-Emphasizing CO<sub>2</sub> Sequestration Options. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 36, p. 361-375, 2003.  
<http://dx.doi.org/10.1252/jcej.36.361>
- [2] USEPA - An Introduction to Indoor Air Quality (IAQ) - Volatile Organic Compounds (VOCs) (2012) <http://www.epa.gov/iaq/voc.html>
- [3] LOU, J-C., YANG, H-W., LIN, C-H. Preparing copper/manganese catalyst by sol-gel process for catalytic incineration of VOCs. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 9, p.435-440, 2009.  
<http://doi.org/10.4209/aaqr.2009.05.0027>
- [4] BARZAGLI, F., MANI, F., PERUZZINI, M. Carbon dioxide uptake as ammonia and amine carbamates and their efficient conversion into urea and 1,3-disubstituted ureas. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v.13, p. 81- 89, 2016.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2015.12.006>
- [5] GOEPPERT, A. Carbon Dioxide Capture from the Air Using a Polyamine Based Regenerable Solid Adsorbent. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 20164–20167, 2011.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja2100005>
- [6] JARAMILLO, P., GRIFFIN, W. M., McCOY, S. T. Life cycle inventory of CO<sub>2</sub> in an enhanced oil recovery system. **Environmental Science e Technology**, v. 43, p. 8027, 2009.  
<http://dx.doi.org/10.1021/es902006h>
- [7] RODRÍGUEZ-REINOSO, F., MOLINA-SABIO, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. **Carbon**, v, 30, v. 7, Pages 1111-1118, 1992.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90143-K](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(92)90143-K)
- [8] DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 220-229, 2008.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>
- [9] MARTINS, C. R., FARIAS, R. M. Produção de alimentos X desperdícios: tipos, causas e como reduzir perdas na produção agrícola - Revisão. **Revista da Faculdade de Zootecnia, Veterinária e Agronomia**, v. 9, p. 83-93, 2002.
- [10] KAUR, M. *et al.*. Physico-chemical, morphological, thermal, and rheological properties of starches separated from kernels of some Indian mango cultivars (*Mangífera Indica L.*). **Food Chemistry**, v 85, p. 131–140, 2004.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.06.013>

- [11] KAMM, B. *et al.*. Biorefineries Systems - An Overview. In: Kamm. Biorefineries - Industrial Processes and Products . WILEY-VCH, vol.1, 2006.
- [12] HUBER, G. W., IBORRA, S., CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels From Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, v.106, p.4044-4098, 2006.  
<https://doi.org/10.1021/cr068360d>
- [13] SANTOS, F. A. *et al.*. Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol. **Química Nova**, v. 35, p.1004-1010, 2012.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>
- [14] YIN, R. *et al.*. Characterization of Bio-Oil and Bio-Char Obtained From Sweet Sorghum Bagasse Fast Pyrolysis With Fractional Condensers, **Fuel**, v.112, p.96-104. 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.090>
- [15] YAMAN, S. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemicals Feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v.45, p.651-671, 2004.  
[https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8)
- [16] ROCHA, J. D. Bio-óleo por Hidropirólise de Biomassa como Precursor de Materiais Carbonosos. **Tese**, Universidade de São Paulo (USP, SP). 1997.
- [17] MOHAN, D., PITTMAN, C. U., STEELE, P.H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, **Energy Fuels**, v.20, p.848-889, 2006.  
<https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- [18] YANG, H. *et al.*. In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. **Energy and Fuels**, v.20, p.388-393, 2006.  
<https://doi.org/10.1021/ef0580117>
- [19] FENGEL, D., WEGENER, G. Wood Chemistry ultrastructure Reactions. Berlín: Walter de Gruyter, 610 p, 1989.
- [20] ROCHA, J.D., MESA PÉREZ, J.M., CORTEZ, L.A.B. Aspectos Teóricos e Práticos do **Processo de Pirólise de Biomassa**. Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Alcool” UNIFEI, Itajubá. 2004.
- [21] PARADELA, F. M. R. Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa. **Dissertação**, Universidade Nova de Lisboa (Portugal), 2012.
- [22] Smith, J. C. Supercomputers tackle biofuel production problems. **SciDAC Review**. **15**:34-45, 2009.
- [23] KLOCK, U. *et al.*. **Química da madeira**. 3-ed. Curitiba: 2005. 86p.

- [24] MESA-PÉREZ, J. M. **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2004.
- [25] SANTOS, F. A. *et al.*. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Revista Química Nova**, v. 35, p. 1004-1010, 2012.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>
- [26] THARANATHAN, R.N., YASHODA, H.M., PRABHA, T.N. Mango (*Mangifera indica* L.), “The King of Fruits” – an overview. **Food Reviews International**, London, v. 22, p. 95-123, 2006.  
<https://doi.org/10.1080/87559120600574493>
- [27] SIMÕES, M. R. **Propriedades termofísicas de polpa de manga**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 84f, 1997.
- [28] MEDINA, J. C. Manga: da cultura ao processamento e comercialização. São Paulo: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1981.
- [29] GOMES, F. P. Fruticultura Brasileira. 13a edição. São Paulo: Nobel Editora 2007.
- [30] CARVALHO, J. D V. Cultivo de Manga do Brasil. Dossiê Técnico. CDT UNB, 2007.
- [31] FERREIRA, F. R. Germoplasma de manga no Brasil. In: São José, A. R. (Org.). O agronegócio manga: produção e mercado. Vitória da Conquista: UESB/DFZ, 2002. p. 111-118. 1 CD-ROM.
- [32] PIZA-JÚNIOR, C. T. A situação da cultura da mangueira em São Paulo. In: DONADIO, L. C.; FERREIRA, F. R. (Eds.). Anais do II simpósio sobre mangicultura. Jaboticabal: FCAV- FUNEP, 1989. p. 31-46.
- [33] FAO. FAOSTAT: Statistics Division. Production Crops. Disponível em: < <http://www.fao.org/faostat/en/#data> >. Acesso em: 12 jan. 2018.
- [34] PINTO, A. C. Q., NETO, F. P., GUIMARAES, T. G. Estratégias do melhoramento genético da manga a visando atender a dinâmica de mercado. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 33, n. 1, p. 64-72, out. 2011. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S010029452011000500009&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010029452011000500009&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 07 fev. 2018.
- [35] MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR NUN- MDIC. **AliceWeb**: Análise das informações de comércio exterior. 2016. Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>>. Acesso em: 20 jan. 2018.
- [36] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Banco de dados agregados. SIDRA: Sistema IBGE de recuperação automática. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

- [37] INSTITUTO BRASILEIRO DE FRUTAS IBRAF. **Estatísticas**. Disponível em: <[http://www.ibraf.org.br/estatisticas/est\\_frutas.asp](http://www.ibraf.org.br/estatisticas/est_frutas.asp)>. Acesso em: 10,mar. 2018.
- [38] CAVALCANTI, M. T. *et al.*. Obtenção do amido do endocarpo da manga para diversificação produtiva na indústria de alimentos. **Revista Verde** (Mossoró – RN – Brasil), v. 6, n. 5, 2011.
- [39] KOBORIL, C. N., JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência e Agrotecnologia**. v.29 n. 5 out.2005.  
<http://dx.doi.org/10.1590/S1413-70542005000500014>
- [40] NUNES, P. M. P., *et al.*. A importância do aproveitamento dos resíduos industriais da semente de citrus. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v.10, n.1, 2009.  
<http://dx.doi.org/10.5380/acd.v10i1.21324>
- [41] VIEIRA, P. A. F., *et al.*. Caracterização química do resíduo do processamento agroindustrial da manga (*Mangifera indica* L.) var. Ubá. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 20, n. 4, 2009.
- [42] CORTEZ, A. B., LORA E. E. S., GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, p 29. 2008.
- [43] PARSHETTI, G. K., CHOWDHURY, S., BALASUBRAMANIAN, R. Biomass derived low-cost microporous adsorbents for efficient CO<sub>2</sub> capture. **Fuel**, v. 148, p. 246–254, 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.032>
- [44] ROSA, M. F., SOUZA FILHO, M S. M., FIGUEIREDO, M. C. B., MORAIS, J. P. S., SANTAELLA S.T., LEITÃO, R.C. Valorização de Resíduos da Agroindústria, II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II **SIGERA**, Volume I, Foz de Iguaçu, p 98-105.2011.
- [45] BHATNAGAR, A., SILLAMP, A . A. M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment. A Review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277-296, 2010.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>
- [46] LASTOSKIE, C. *et al.*. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional approach. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 4786-4796, 1993.  
<https://doi.org/10.1021/j100120a035>
- [47] CUÉLLAR-FRANCA, R. M., AZAPAGIC, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. V. 9, p. 82-102, 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>

- [48] SALIMA, A. *et al.*. Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents. **Water Research**, v. 47, n. 10, p. 3375-3388, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.038>
- [49] CAZETTA, A. L. *et al.*. Thermally activated carbon from bovine bone: Optimization of synthesis conditions by response surface methodology. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 455-462, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.10.022>
- [50] LEE, T. *et al.*. Activated carbon fiber-The hybrid of carbon fiber and activated carbon. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 36, p. 118-136, 2014.
- [51] BELO, C. R., CANSADO, I. P. D. P., MOURÃO, P. A. M. Synthetic polymers blend used in the production of high activated carbon for pesticides removals from liquid phase. **Environmental Technology**, p. 1-12, 2016.  
<https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1190409>
- [52] FADHIL, A. B. Evaluation of apricot (*Prunus armeniaca* L.) seed kernel as a potential feedstock for the production of liquid bio-fuels and activated carbons. **Energy Conversion and Management**, v. 133, p. 307-317, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.12.014>
- [53] NEZ, V. J., *et al.*. CO<sub>2</sub> Capture in Different Carbon Materials. **Environmental Science e Technology**. v. 46, p. 7407-7414, 2012.  
<http://dx.doi.org/10.1021/es2046553>
- [54] ALABADI, A. *et al.*. Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO<sub>2</sub> capturing capacity. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 606-612, 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.032>
- [55] IOANNIDOU, O., ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, 2007.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>
- [56] ALSLAIBI, T. M. *et al.*. A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 88, n. 7, p. 1183-1190, 2013.  
<https://doi-org.ez10.periodicos.capes.gov.br/10.1002/jctb.4028>
- [57] CHEN, X. *et al.*. Preparation of Activated Carbon from the Residue of Plasma Pyrolysis of Coal by Steam Activation. **Energy Sources**, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, v. 37, n. 4, p. 440-446, 2015.  
<https://doi.org/10.1080/15567036.2011.586979>

- [58] TRAN, H. N., YOU, S.-J., CHAO, H.-P. Fast and efficient adsorption of methylene green 5 on activated carbon prepared from new chemical activation method. **Journal of Environmental Management**, v. 188, p. 322-336, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.003>
- [59] DIZBAY-ONAT, M., VAIDYA, U. K., LUNGU, C. T. Preparation of industrial sisal fiber waste derived activated carbon by chemical activation and effects of carbonization parameters on surface characteristics. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 583-590, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.016>
- [60] HUANG, Y., MA, E., ZHAO, G. Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 447-455, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.002>
- [61] GUO, Z. *et al.*. An ammoniation-activation method to prepare activated carbon with enhanced porosity and functionality. **Powder Technology**, v. 309, p. 74-78, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.12.068>
- [62] DUAN, X. *et al.*. Synthesis of activated carbon fibers from cotton by microwave induced H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 70, p. 374-381, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.10.036>
- [63] TZVETKOV, G. *et al.*. Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare powdered activated carbons for adsorption applications. **Powder Technology**, v. 299, p. 41-50, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.05.033>
- [64] ALTINTIG, E., KIRKIL, S. Preparation and properties of Ag-coated activated carbon nanocomposites produced from wild chestnut shell by ZnCl<sub>2</sub> activation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 180-188, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.02.032>
- [65] CHENG, C. *et al.*. Microwave-assisted preparation and characterization of mesoporous activated carbon from mushroom roots by phytic acid (C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>O<sub>24</sub>P<sub>6</sub>) activation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p. 532-537, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.08.032>
- [66] KAN, Y. *et al.*. Preparation of epoxy resin-based activated carbons from waste printed circuit boards by steam activation. **Materials Letters**, v. 159, p. 443-446, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.053>



[67] KAN, Y. *et al.*. The application of activated carbon produced from waste printed circuit boards (PCBs) by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and steam activation for the removal of malachite green. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 541-549, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.047>

[68] FU, K. *et al.*. Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 1074-1082, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.028>

[69] PRAUCHNER, M. J., SAPAG, K., RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Tailoring biomass-based activated carbon for CH<sub>4</sub> storage by combining chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or ZnCl<sub>2</sub> and physical activation with CO<sub>2</sub>. **Carbon**, v. 110, p. 138-147, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.092>

[70] BANDOSZ, T. J., ANIA, C. O. Chapter 4 Surface chemistry of activated carbons and its characterization. In: TERESA, J. B. (Ed.). **Interface Science and Technology**: Elsevier, v.7, p.159-229, 2006. ISBN 1573-4285.

[71] TITIRICI, M. M., ANTONIETTI, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. **Journal of the Chemical Society**, v. 39, p. 103-116, 2010.

<https://doi.org/10.1039/B819318P>

[72] SCHMOLKE, S. Extraction of Process heat from solar energy to supply a hydrothermal power plant in Brazilian and European locations, 81f, 2009.

[73] FUNKE, A. Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse Genehmigte **Dissertação** (Doktor der Ingenieurwissenschaften). Technischen Universität Berlin, Berlin, 225f, 2012.

[74] IGNATIEV, A. *et al.*. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. **The Royal Society of Chemistry**, v. 9226, n. 40, p. 5501–5506, 2008.

<https://doi.org/10.1039/B804644C>

[75] OLIVEIRA, I., BLÖHSE, D., RAMKE, H.-G. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. **Bioresource technology**, v. 142, p. 138–146, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.125>

[76] REZA, M. T. *et al.*. Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. **Bioresource Technology**, v. 161, p. 91–101, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.008>

- [77] VIROLAINEN, S., SUPPULA, I., SAINIO, T. Hydrometallurgy Continuous ion exchange for hydrometallurgy : Purification of Ag (I) – NaCl from divalent metals with aminomethylphosphonic resin using counter-current and cross-current operation. **Hydrometallurgy**, v. 142, p. 84–93, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.11.012>
- [78] TITIRICI, M.-M., ANTONIETTI, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. **Chemical Society reviews**, v. 39, n. 1, p. 103–116, 2010.  
<https://doi.org/10.1039/B819318P>
- [79] LU, X., FLORA, J. R. V., BERGE, N. D. Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose. **Bioresource technology**, v. 154, p. 229–239, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.069>
- [80] PALA, M. *et al.* Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. **Bioresource Technology**, v. 161, p. 255–262, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.052>
- [81] SEVILLA, M., FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, v. 47, p. 2281–2289, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>
- [82] ROMÁN, S. *et al.* Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 165, p. 127–133, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.006>
- [83] BERGIN, C. Mechanismen und Kinetik der Mechanisch / Thermischen Entwässerung Von Braunkohle. 1. ed. Alemanha: Shaker Verlag GmbH, p. 116, 2001.
- [84] XIAO, L-P. *et al.* Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 118, p. 619–23, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.060>
- [85] KIM K. *et al.* Moving bed adsorption process with internal heat integration for carbon dioxide capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p.13–24, 2013.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.04.005>
- [86] GUPTA, A. Chapter 1 - Climate Change and Kyoto Protocol: An Overview. In: (Ed.). Handbook of Environmental and Sustainable Finance. San Diego: **Academic Press**, 2016. p.3-23. ISBN 978-0-12-803615-0.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803615-0.00001-7>

[87] RIAHI, K., RUBIN, E. S., SCHRATTENHOLZER, L. Prospects for carbon capture and sequestration technologies assuming their technological learning. **Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference**, v. 2, p. 1095-1100, 2003.

<https://doi.org/10.1016/B978-008044276-1/50173-2>

[88] NWAHOHA, C. *et al.*. Advancement and new perspectives of using formulated reactive amine blends for post-combustion carbon dioxide CO<sub>2</sub> capture technologies. **Petroleum**, v. 3, p.10-36, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.002>

[89] Captura de CO<sub>2</sub>: mapeamento tecnológico da captura de CO<sub>2</sub> baseada em patentes e artigos/ autores: Cristina M. Quintella, *et al.*. - Salvador: EDUFBA, 2011. SIBI/IQ Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química.

[90] CORMOS, C-C. Assessment of chemical absorption/adsorption for post-combustion CO<sub>2</sub> capture from Natural Gas Combined Cycle (NGCC) power plants. **Applied Thermal Engineering**, v. 82, p. 120-128, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.02.054>

[91] THOMAS, D. C., BENSON, S. M. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations-Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project: Vol 2-Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification. Elsevier, 2015.

[92] Vilar W. D.- “Química e Tecnologia dos PU’s”, 3. ed., Vilar Consultoria, Rio de Janeiro (2004).

[93] DETCHANAMURTHY, S., GOSTOMSKI, P. A. BIOFILTRATION FOR TREATING VOCs: AN OVERVIEW, v. 11, p. 231-241, 2012.

<http://dx.doi.org/10.1007/s11157-012-9288-5>

[94] SCHIRMER, W.N., QUADROS, M.E. Compostos orgânicos voláteis biogênicos emitidos a partir de vegetação e seu papel no ozônio troposférico urbano. REVSBAU, Piracicaba – SP, v.5, n.1, p.25-42, 2010.

[95] SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N. Organic atmospheric aerosols. In: ATMOSPHERIC AND PHYSICS: FROM AIR POLLUTION TO CLIMATE CHANGE, USA, J Wiley & Sons, p. 700-751, 1998.

[96] BAKER, R.W., YOSHIOKA, N., MOHR, J.M., KHAN, A.J. Separation of organic vapours from air. **Journal of Membrane Science**, v. 31, p. 259, 1987

[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82232-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82232-2)

[97] SEINFELD, J. H., PANDIS, S. N. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. New York: John Wiley, Sons, 1997, 1326 p.

[98] HUNTER, P., Oyama, S. T. Control of volatile Organic Compound Emissions. New York, N.Y., Capítulos 1 e 2, p. 279, 2000.

[99] SCHIRMER, W. N. Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, 140f. 2004.

[100] US EPA-United States Environmental Protection Agency. Compendium of Methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air - Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes: method TO-17. 2nd ed. Cincinnati: Center for Environmental Research Information, 2009.

[101] ODABASI, M., ONGAN, O., CETIN, E. Quantitative analysis of volatile organic compounds (VOCs) in atmospheric particles. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 3763-3770, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.02.048>

[102] MALLORQUÍ, M. R., MARCÉ-RECASENS, R. M., BORRUL-BALLARÍN, F. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, v. 72, n. 3, p. 941-950, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.12.025>

[103] ANDRADE, M. V. A. S. *et al.*. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1117-1131, 2002.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000700013>

[104] KHAN, F. I., GHOSHAL, A. K. Removal of volatile organic compounds from polluted air. **Journal of loss prevention in the process industries**, v.13, pp.527-545. 2000.

[https://doi.org/10.1016/S0950-4230\(00\)00007-3](https://doi.org/10.1016/S0950-4230(00)00007-3)

[105] KIM, YONG-HYUN., KIM, KI-HYUN. Ultimate detectability of volatile organic compounds: how much further can we reduce their ambient air sample volumes for analysis. **Analytical Chemistry**, v. 84, p. 8284-8293, 2012.

<https://doi.org/10.1021/ac301792x>

[106] LEBRERO, R. *et al.*. H<sub>2</sub>S and VOCs Abatement Robustness in Biofilters and Air Diffusion Bioreactors: A Comparative Study. **Water Research**, v. 44, p. 3905-3914. 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.008>

[107] KUMAR, T. P. *et al.*. Biofiltration of Volatile Organic Compounds (VOCs) – An Overview. **Research Journal of Chemical Sciences**, v.1, p. 83-92, 2011.

[108] LIEBSCHER, H. Economic solutions for compliance to the new European VOC directive. **Progress in Organic Coatings**, v.40, p.75-83, 2000.

[https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00139-9](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00139-9)

[109] ÁLVARES JR., O. M., LACAVA, C. I. V., FERNANDES, P. S. Tecnologias e gestão ambiental – Emissões atmosféricas. Brasília: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), p. 373. 2002.

[110] SRIVASTAVA, A., JOSEPH, A. E., DEVOTTA, S. Volatile organic compounds in ambient air of Mumbai- India, **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 892-903, 2006.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.10.045>

[111] FIUZA-Jr, R. A. *et al.*. Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for CO<sub>2</sub> adsorption. **Journal of Environmental Management**, v.161, p. 198-205, 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.053>

[112] PLAZA, M. G. *et al.*. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with a commercial activated carbon: comparison of different regeneration strategies. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, p. 41-47, 2010.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.030>

[113] CAGLAYAN, B. S., AKSOYLU, A. E. CO<sub>2</sub> adsorption on chemically modified activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 252, p. 19-28, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.028>

[114] YI, H. *et al.*. Adsorption equilibrium and kinetics for SO<sub>2</sub>, NO, CO<sub>2</sub> on zeolites FAU and LTA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 203, p. 111-117, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.091>

[115] SIRCAR, S., GOLDEN, T. C., RAO, M. B. Activated carbon for gas separation and storage. **Carbon**, v. 34, p.1-12, 1996.  
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00128-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00128-X)

[116] JUNG, S-H., KIM, J-S. Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 116-122, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.02.011>

[117] SHAFEEYAN, M. S. *et al.*. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, p. 143-151, 2010.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>

[118] LI, D. *et al.*. Preparation of porous carbons with high low-pressure CO<sub>2</sub> uptake by KOH activation of rice husk char. **Fuel**, v. 139, p. 68-70, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.027>

- [119] AYGÜN, A., YENISOY-KARAKAS, S., DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, p. 189-195, 2003.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.08.028>
- [120] YAHYA, M. A., AL-QO DAH, Z., NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218-235, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>
- [121] ROSAS, J. M. *et al.*. On the preparation and characterization of chars and activated carbons from Orange skin. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 1345-1354, 2010.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.006>
- [122] JAHURUL, M. H. A. *et al.*. Mango (*Mangifera Indica L.*) by-products and their valuable components: A review. **Food Chemistry**, v. 183, p. 173-180, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.046>
- [123] OLIVEIRA, B. G. *et al.*. Chemical profile of mango (*Mangifera Indica L.*) using electrospray ionisation mass spectrometry (ESI-MS). **Food Chemistry**, v. 204, p. 37-45, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.117>
- [124] MUNUSAMY, K., SOMANI, R. S., BAJAJ, H. C. Breakthrough adsorption studies of mixed gases on mango (*Mangifera Indica L.*) seed shell derived activated carbon extrudes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 2750-2759, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.05.010>
- [125] BAZAN, A. *et al.*. Thermal analysis of activated carbon obtained from residue after supercritical extraction of hops. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, p. 1199-1204, 2016.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-016-5419-5>
- [126] NOWICKI, P. Effect of heat treatment on the physicochemical properties of nitrogen-enriched activated carbons. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, p. 1017-1024, 2016.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-016-5254-8>
- [127] TARLEY, C. R. T., ARRUDA, M. A. Z. Bisorption of heavy metals using Rice milling byproducts. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, p. 987-995, 2004.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.09.001>

- [128] SANTOS, L. B. *et al.*. Characterization of biochar of pine pellet. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v, 122, p. 21-32, 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-4740-8>
- [129] PLAZA, M.G. *et al.*. Valorisation of spent coffee grounds as CO<sub>2</sub> adsorbents for postcombustion capture applications. **Applied Energy**, v. 99, p. 272–279, 2012.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.028>
- [130] FIUZA, R. A., ANDRADE, R. C., ANDRADE, H. M. C. CO<sub>2</sub> capture on KOH activated carbons derived from yellow mombin fruit stones. **Journal of Environmental Management**, v. 4, p. 4229-4239, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.053>
- [131] TAKAGI, H. *et al.*. XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment. **Fuel**, v. 83, p. 2427-2433, 2004.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2004.06.019>
- [132] ZHAO, Y. *et al.*. Superior capture of CO<sub>2</sub> achieved by introducing extra-framework cations into N-doped microporous carbon. **Chemistry Materials**, v. 24, p. 4725-4734, 2012.  
<http://dx.doi.org/10.1021/cm303072n>
- [133] HUANG, Y., MA, E., ZHAO, G. Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 447-455, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.002>
- [134] LI, Q. *et al.*. Facile synthesis of porous carbon nitride spheres with hierarchical three-dimensional mesostructures for CO<sub>2</sub> capture. **Nano Research**, v. 3, p. 632-642, 2010.  
<https://doi.org/10.1007/s12274-010-0023-7>
- [135] ELLO, A. S. *et al.*. Development of microporous carbons for CO<sub>2</sub> capture by KOH activation of African palm shells. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 2, p. 35-38, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.07.003>
- [136] GUO, Y. *et al.*. Preparation of Active Carbon with High Specific Surface Area From Rice Husks. **Chemical Journal of Chinese Universities**, v. 21, p. 335-338, 2000.  
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00029-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00029-4)
- [137] LI, Y. Q. *et al.*. Ultrahigh Gas Storage both at Low and High Pressures in KOH-Activated Carbonized Porous Aromatic Frameworks. **Scientific Reports**. v. 3, 2420, 2013.  
<http://dx.doi.org/10.1038/srep02420>

- [138] FERRERA-LORENZO, N. *et al.*. KOH activated carbon from conventional and microwave heating system of a macroalgae waste from the Agar-Agar industry. **Fuel Processing Technology**, v. 121, p. 25-31, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.12.017>
- [139] RUIZ, B. *et al.*. Sustainable porous carbons from lignocellulosic wastes obtained from the extraction of tannins. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 209, p. 23-29, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.004>
- [140] RUIZ, B. *et al.*. Valorisation of lignocellulosic wastes from the candied chestnut industry. Sustainable activated carbons for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 1504-1515, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.028>
- [141]. RASHIDI, N. A, YUSUP, S. An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 13, p. 1-16, 2016.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2015.11.002>
- [142]. CHEN, Z. *et al.*. Activated carbons and amine-modified materials for carbon dioxide capture — A review. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 7, p. 326-340, 2013.  
<https://doi.org/10.1007/s11783-013-0510-7>
- [143]. HORNBOSTEL, M. D. *et al.*. Characteristics of an advanced carbon sorbent for CO<sub>2</sub> capture. **Carbon**, v. 56, p. 77-85, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.082>
- [144]. LEE, S-Y., PARK, S-J. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.23, p. 1-11, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.001>
- [145]. ZHAO, H-Y. *et al.*. Evaluation of CO<sub>2</sub> adsorption capacity of solid sorbents. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 126, p. 199-205, 2011.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-011-1481-1>
- [146] HENRIQUE, M. A. *et al.*. Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Management**, v. 121, p. 202-209, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.054>
- [147] PINTO, A. C. Q. *et al.*. Mango industry in Brazil. **Acta Horticulturae**, v. 645, p. 37-50, 2004.  
<https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2004.645.1>



- [148] SOLÍS-FUENTES, J. A., DURÁN-DE-BAZÚA, M.C. Mango seed uses: thermal behaviour of mango seed almond fat and its mixtures with cocoa butter. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 71-78, 2004.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.07.003>
- [149] BRAGA, G. C. *et al.*. Extraction yield, antioxidant activity and phenolics from grape, mango and peanut agro-industrial by-products. **Ciência Rural**, v. 46, p. 1498-1504, 2016.  
<http://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20150531>
- [150] LARRAURI, J. A. *et al.*. Mango Peels as a New Tropical Fibre: Preparation and Characterization. **LWT - Food Science and Technology**, v. 29, p. 729-733, 1996.  
<https://doi.org/10.1006/fstl.1996.0113>
- [151] JAHURUL, M. H. A. *et al.*. Mango (*Mangifera Indica L.*) by-products and their valuable components: A review. **Food Chemistry**, 183,173-180.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.046>
- [152] ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. Characterization of mango pit as raw material in the preparation of activated carbon for wastewater treatment. **Biochem. Biochemical Engineering Journal**, v. 36, p. 230-238, 2007.  
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.02.025>
- [153] Moya, R., Rodríguez-Zúñiga, A., Puente-Urbina, A. Thermogravimetric and devolatilization analysis for five plantation species: effect of extractives, ash compositions, chemical compositions and energy parameters. **Thermochemica Acta**, v. 647, p. 36-48, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.11.014>
- [154] CORREIA, L. B. *et al.*. CO<sub>2</sub> capture on activated carbons derived from mango fruit (*Mangifera Indica L.*) seed shells: a TG study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p. 579–586, 2018.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6542-7>
- [155] GALLIFUOCO, A. *et al.*. Hydrothermal carbonization of biomass: New experimental procedures for improving the industrial process. **Bioresour. Technol**, v. 244, p. 160-165, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.114>
- [156] MAO, H. *et al.*. Microporous activated carbon from pinewood and wheat straw by microwave-assisted KOH treatment or the adsorption of toluene and acetone vapors. **Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 36051-36058, 2015.  
<https://doi.org/10.1039/c5ra01320h>

[157] TITIRICI, M-M. *et al.*. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 6796-6822, 2012.

<https://doi.org/10.1039/C2EE21166A>

[158] PELÁEZ-CID, A-A. *et al.*. Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization. **Journal of Environmental Management**, v.181, p. 269-278, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.026>

[159] ZHANG, X. *et al.*. Biochar for volatile organic compound (VOC) removal: Sorption performance and governing mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 245, p. 606-614, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.025>

[160] CAO, L. *et al.*. Hydrothermal liquefaction of agricultural and forestry wastes: state-of-the-art review and future prospects. **Bioresource Technology**, v. 245, p. 1184-1193, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.196>

[161] YAO, Z., MA, X. Effects of hydrothermal treatment on the pyrolysis behavior of Chinese fan palm. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 504-512, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.142>

[162] ZHOU, N. *et al.*. Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 232, p. 204-210, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.074>

[163] LI, S. *et al.*. Highly efficient catalytic removal of ethyl acetate over Ce/Zr promoted copper/ZSM-5 catalysts. **Journal of Chemical & Engineering**. v. 285, p. 536-543, 2016

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.097>

[164] Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on the Limitation of Emissions of Volatile Organic Compounds Due to the Use of Organic Solvents in Certain Paints and Varnishes and Vehicle Refinishing Products Amending Directive 1999/13/EC, European Union Publications Office (2004).

[165] BURON, G. *et al.*. Inhalation exposure to acetone induces selective damage on olfactory neuroepithelium in mice. **Neurotoxicology**, v. 30, p. 114-120, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.neuro.2008.11.005>

[166] LI, L. *et al.*. Pore-Size Effects on Activated-Carbon Capacities for Volatile Organic Compound Adsorption. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 49, p. 958-966, 2016.

<https://doi.org/10.1252/jcej.15we333>

[167] YANG, H. *et al.*. In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. **Energy Fuels**, v. 20, p. 388-393, 2006.

<https://doi.org/10.1021/ef0580117>

[168] YAWS, C. L. **The Yaws handbook of vapor pressure**, 2<sup>o</sup> ed., GPP, Kidlington, 2005.

[169] LANGERGREN, S. About theory of So-Called adsorption of soluble substances. K. Sven. **Vetenskapsakad. Handl.** v. 24, p. 1-10, 1898.

[170] TSENG, R-L., WU, F-C., JUANG, R-S. Characteristics and applications of Langergren's first-order equation for adsorption kinetics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, p. 661-669, 2010.

<https://doi.org/10.3923/jas.2010.2565.2571>

[171] HO, Y. S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)

[172] Weber, W. J., Morris, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solutions. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31-60, 1963.

[173] BRITO, S. M. O. *et al.*. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 84-92, 2010.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.020>

[174] OLA, F. A., JEKAYINFA, S.O. Pyrolysis of mango stone shell: effect of heating temperature and residence time on product yields. **International Conference of Agricultural and Engineering**, 181, 269-278, 2014.

[175] CARRIER, M. *et al.*. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, p. 298-307, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.067>

[176] MANSARAY, K. G., GHALY, A. E. Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. **Bioresource Technology**, v. 65, p. 13-20, 1998.

[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00031-5)

[177] BANSAL, R. C., GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption, CRC press, **New York**, 2005.

[178] MATTSON, J. S., Mark, H. B. Activated Carbon, Marcel Dekker, **New York**, 1971.

- [179] BELIN, T., EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 119, p. 105-118, 2005.  
[118.https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.046](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.046)
- [180] FALCO, C., BACCILE, N., TITIRICI, M-M. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. **Green Chemistry**, v. 13, p. 3273-3281, 2011.  
<http://dx.doi.org/10.1039/C1GC15742F>
- [181] HU, H., RUCKENSTEIN, E. Applicability of Dubinin–Astakhov equation to CO<sub>2</sub> adsorption on single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 425, p. 306-310, 2006.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2006.05.059>
- [182] MATTSON, J. S., MARK, H. B. Activated Carbon, Marcel Dekker, **New York**, 1971.
- [183] LI, L. Pore-Size Effects on Activated-Carbon Capacities for Volatile Organic Compound Adsorption. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 49, p. 958-966, 2016.  
<https://doi.org/10.1252/jcej.15we333>
- [184] TANG, L. *et al.*. Adsorption of acetone and isopropanol on organic acid modified activated carbons. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2045-2051, 2016.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.031>
- [185] ZHOU, N. *et al.*. Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 232, p. 204-210, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.074>
- [186] SHAHA, I. K., PREB, P., ALAPPATA, B. J. Effect of thermal regeneration of spent activated carbon on volatile organic compound adsorption performances. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 1733-1738, 2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.01.006>
- [187] Yue, Z., Vakili, A., Wang, J. Activated carbon fibers from meltblown isotropic pitch fiber webs for vapor phase adsorption of volatile organic compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p. 183-190, 2017.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.150>
- [188] Zhang, X. *et al.*. Biochar for volatile organic compound (VOC) removal: Sorption performance and governing mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 245, p. 606–614, 2017.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.025>

- [189] SERNA-GUERRERO, R., SAYARI, A. Modeling adsorption of CO<sub>2</sub> on amine-functionalized mesoporous silica. 2: Kinetics and breakthrough curves. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 182-190, 2010.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.042>
- [190] CHEUNG, H. W., SZETO, Y. S., MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2897-2904, 2007.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.045>
- [191] MOHAN, D., SINGH, K. P. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste. **Water Research**. v. 36, p. 2304-2318, 2002.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00447-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00447-X)
- [192] Mohan, D., Gupta, V.K., Srivastava, S.K., Chander, S., 2001. Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 177, 169-181.  
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00669-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00669-5)
- [193] ŞENGİL, I. A., ÖZACAR, M., TÜRKMENLER, H. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin. **Journal of Hazardous Materials**. v. 162, p. 1046-1052, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.160>
- [194] Rashid, N. A. *et al.*. Experimental and modelling studies of carbon dioxide adsorption by porous biomass derived activated carbon. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 16, p. 1353-1361, 2014.  
<https://doi.org/10.1007/s10098-014-0788-6>
- [195] STANKOVIC´, M. N. Chemically Modified *Lagenaria vulgaris* as a Biosorbent for the Removal of Cull from Water. **Australian Journal of Chemistry**, v. 66, p. 227–236, 2013.  
<http://dx.doi.org/10.1071/CH12422>